WILLIAM D. **CALLISTER** DAVID G. **RETHWISCH**

# CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

Segunda edición

(Correspondiente a la 9ª edición original)

EDITORIAL REVERTÉ

**Segunda edición**
(Correspondiente a la 9ª edición original)

# CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

Segunda edición
(Correspondiente a la 9ª edición original)

# CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES


WILLIAM D. CALLISTER, JR.
Department of Metallurgical Engineering
The University of Utah

DAVID G. RETHWISCH
Department of Chemical and Biochemical Engineering
The University of Iowa

Versión española traducida por

PERE MOLERA SOLA
Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica
Profesor Honorífico de la Universidad de Barcelona

NÚRIA SALAN BALLESTEROS
Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica
Universidad Politécnica de Cataluña

**EDITORIAL REVERTÉ**

Barcelona · Bogotá · Buenos Aires · Caracas · México

*Titulo de la obra original:*

**Materials Science and Engineering. 9th Edition**

*Edición original en lengua inglesa publicada por*

**John Wiley & Sons, inc.**
*Copyright* ©2011,2015 John Wiley & Sons. *AH Rights Reserved*

*Edición en español:*

© Editorial Reverté, S. A., 2017, 2018

Edición en papel:

ISBN: 978-84-291-7251-5

Edición e-book (PDF):

ISBN: 978-84-291-9549-1

*Versión española traducida por:*

**Pere Molerá Sola**
Doctor en Ciencias Químicas
Departamento de Ciencia de los Materiales c Ingeniería Metalúrgica
Profesor Honorífico de la Universidad de Barcelona

*y*

**Nuria Salán Ballesteros**
Doctora en Ciencia de Materiales e Ingeniería Metalúrgica
Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica
Universidad Politécnica de Cataluña

DISEÑO DE LA CUBIERTA: DAVID KIMURA + GABRIELA VARELA
MAQUETACIÓN: REVERTÉ-AGUILAR

Imagen de la cubierta: "Scanning Electron Microscope Image of the Seed Inside the MOF Crystals" por Dr. Paolo Falcare y Dr. Darío Buso, usado bajo CC BY 3.0 / Recortada del original.
www.scienceimage.csiro.au/image/l 1684/scanning-electron-microscope-image-of-the-seed-inside-the-mof-crysta)s/
creativecommons.org'licenses/by/3.0/

## Propiedad de:

**EDITORIAL REVERTÉ, S. A.**
Lorcto, 13-15. Local B
Tel: (34)93 419 33 36
08029 Barcelona. España
reverte@reverte.com

**www.reverte.com**

Reservados todos los derechos. La reproducción total o parcial de esta obra, por cualquier medio o procedimiento, comprendidos la reprografía y el tratamiento informático, y la distribución de ejemplares de ella mediante alquiler o préstamo públicos, queda rigurosamente prohibida sin la autorización escrita de los titulares del copyright, bajo las sanciones establecidas por las leyes.

# 1437

*Dedicado a*
*Bill Stenquist, editor y amigo*

# Prólogo

En esta nueva edición se han mantenido los objetivos y planteamientos de las ediciones anteriores en relación con la enseñanza de Ciencia e Ingeniería de Materiales. El **primero y más importante objetivo** es dar a conocer los fundamentos básicos con un nivel adecuado para el estudiantado universitario que haya cursado materias básicas de cálculo, química y física.

El **segundo objetivo** es presentar cada tema en un orden lógico, de lo más simple a lo más complejo. Cada capítulo se sustenta en el contenido de los anteriores.

El **tercer objetivo,** o la filosofía, que se intenta mantener a lo largo del texto, **es** que si vale la pena tratar un tema o concepto, entonces vale la pena tratarlo con el detalle suficiente y en la medida en que el estudiantado tenga la oportunidad de entenderlo plenamente sin tener que consultar otras fuentes; además, en la mayoría de los casos se proporciona algún contenido práctico relevante.

**El cuarto objetivo** es incluir en el libro características que permitan acelerar el proceso de aprendizaje. Estas ayudas incluyen:

- Numerosas ilustraciones y fotografías, que ahora se presentan a todo color, para ayudar a visualizar lo que se está presentando.
- "Objetivos de aprendizaje", para focalizar la atención del estudiantado en lo que se debería captar de cada capítulo.
- Secciones "¿Por qué estudiar...?" y "Contenidos Innovadores", asi como casos de estudio que generan interés para iniciar discusiones sobre el tema.
- "Autoevaluación" preguntas que ponen a prueba la comprensión del estudiantado acerca del tema en cuestión a nivel conceptual.
- Términos clave y descripciones de las ecuaciones fundamentales, destacados en los márgenes para una rápida localización.
- Cuestiones y problemas al final de cada capítulo, diseñados para facilitar la comprensión progresiva de los conceptos y la asimilación de competencias en el estudiantado.
- Respuestas a los problemas seleccionados, para que el estudiantado pueda comprobar su evolución y el trabajo realizado.
- Un glosario, una lista global de símbolos y referencias para facilitar la comprensión de los temas tratados.
- Correlaciones procesado, estructura, propiedades y desarrollo, junto a mapas conceptuales de resumen para los cuatro grupos de materiales (aceros, vidrios-cerámicos, fibras poliméricas, y semiconductores de silicio), que integran los conceptos importantes desarrollados capítulo a capítulo
- Secciones "Contenidos Innovadores" que dan relevancia a la cobertura de actualidad con debates acerca de materiales habituales y de interés, y sus aplicaciones.

**El quinto objetivo** es mejorar el proceso de enseñanza y aprendizaje mediante el uso de nuevas tecnologías al alcance de la mayoría de profesorado y estudiantado de ingeniería en la actualidad.

## Nuevos contenidos

Se han considerado cambios importantes en esta nueva edición. Uno de los más significativos es la incorporación de varias secciones nuevas, así como revisiones/ampl¡aciones de otras secciones. Estos cambios incluyen:

- Reorganización en la secuencia y el contenido de varios capítulos. Estos cambios responden a las sugerencias a ediciones anteriores.
- Numerosos problemas de ejemplo, nuevos y revisados.
- Tablas revisadas, ampliadas y actualizadas.
- Dos nuevos casos de estudio: “El fallo de los barcos Liberty” (Capítulo 1) y “El uso de materiales compuestos en el Boeing 787 Drcamliner” (Capítulo 16).
- Hibridación de enlaces de carbono (Capítulo 2)
- Revisión de la discusión sobre planos y direcciones cristalográficos para incluir su uso en las ecuaciones de determinación de los índices planares y direccionales (Capítulo 3)
- Exposición revisada sobre la determinación del tamaño de grano (Capítulo 6)
- Nueva sección sobre la estructura de fibras de carbono (Capitulo 14)
- Revisión y ampliación de los temas sobre estructuras, propiedades y aplicaciones de nanocarbonos: fullerenos, nanotubos de carbono y grafeno (Capítulo 14)
- Revisión y ampliación de los temas sobre compuestos estructurales: compuestos laminares y paneles sándwich (Capítulo 16)
- Nueva sección sobre la estructura, propiedades y aplicaciones de los materiales nanocompucstos (Capítulo 16)

## Recursos para estudiantes
## www.reverte.com/microsites/callister2e

En este sitio los estudiantes pueden encontrar importantes recursos que complementan el texto; estos incluyen:

- **Respuestas a las preguntas de Autoevaluación** que se encuentran repartidas a lo largo de todo texto.
- **Biblioteca de Casos de Estudio** (en inglés). Una forma de demostrar los principios de la ingeniería es a través de casos de estudios: análisis de las estrategias de resolución de problemas aplicados a ejemplos reales de aplicacioncs/dispositivos/fallos encontrados en ingcncría. Se proporcionan los cinco casos de estudio siguientes: (1) Selección de Materiales para un eje cilindrico sometido a tensiones de torsión; (2) Muelle para válvula de automoción; (3) Fallo de un eje trasero de automóvil; (4) Sustitución de articulación de cadera humana; y (5) Traje de protección química.
- **Módulo de Ingeniería Mecánica (IM)** (en inglés). Este módulo aborda temas de ciencia de materiales e ingeniería que no están contemplados en el libro y que son relevantes en ingeniería mecánica.

## Recursos para profesores
## www.reverte.com/microsites/callister2e

En este enlace, los profesores que utilicen esta obra como libro de texto en sus cursos pueden acceder, previo registro, a varios recursos que les facilitarán la tarca de preparar sus clases. Entre los recursos disponibles se incluyen:

- **Todos los recursos que se encuentran disponibles para los estudiantes.**
- **Manual de soluciones para profesores** (en inglés). Soluciones detalladas de todas las cuestiones y problemas de final de capítulo (tanto en Word" como en formato PDF Adobe Acrobat®).

- **Galería de imágenes.** Ilustraciones del libro. El profesorado puede usarlas en pruebas de evaluación u otros ejercicios que crea conveniente para el estudiantado.
- **Diapositivas Art PowerPoint".** Imágenes en PowerPoint que el profesorado puede utilizar fácilmente para crear sus propias diapositivas de PowerPoint.
- **Presentaciones en PowerPoint.** Estas diapositivas, desarrolladas por los autores y Peter M. Anderson (The Ohio State University), siguen la linca principal de los temas del texto, e incluyen materiales tomados del texto, así como otras fuentes. Las diapositivas están disponibles tanto en formato PDF de Adobe Acrobat como en PowerPoint'".
- **Soluciones para los Casos de Estudio** (en inglés).
- **Soluciones a los problemas del módulo Web de Ingeniería Mecánica** (en inglés).

## Feedback

Tenemos un sincero interés en conocer las necesidades de profesorado y estudiantado de la comunidad de Ciencia e Ingeniería de Materiales, por lo que solicitamos sus comentarios acerca de esta edición. Los comentarios, sugerencias y críticas pueden ser enviados a los autores por correo electrónico a la siguiente dirección: promoción@revertc.com.

## Agradecimientos

Desde que emprendimos la tarca de escribir esta edición y todas las anteriores, muchos profesores y estudiantes, demasiados para mencionarlos a todos, compartieron con nosotros sus opiniones sobre este trabajo e hicieron valiosas contribuciones para hacerlo más eficaz como herramienta de enseñanza y aprendizaje. A todos aquellos que nos han ayudado, expresamos nuestro sincero agradecimiento.

Queremos expresar nuestro reconocimiento a todas aquellas personas que han hecho contribuciones a esta edición.

Estamos especialmente en deuda con Eric Hellstrom y Theo Siegrist, de la Universidad Estatal de Florida, por sus comentarios y sugerencias para esta edición.

Agradecemos además a los numerosos profesores que participaron en la encuesta de comercialización de otoño 2011; sus valiosas contribuciones fueron la fuerza que impulsó muchos de los cambios y adiciones contemplados en esta edición.

Queremos agradecer también a Dan Sayre, Editor Ejecutivo, Jennifer Welter, Senior Product Diseñador y Jessica Knecht, Asistente del Programa Editorial, por su orientación y asistencia en esta revisión. Por último, pero no menos importante, apreciamos profunda y sinceramente el estímulo continuo y el apoyo de nuestras familias y amigos.

William D. Callister, Jr.
David G. Rethwisch

# Contenido


RELACIÓN DE SÍMBOLOS xviii

*1. Introducción l*

Objetivos de aprendizaje 2
1.1 Perspectiva histórica 2
1.2 Ciencia de los materiales e ingeniería 2
1.3 ¿Por qué estudiar ciencia e ingeniería de materiales? 4
Caso de Estudio: Rotura de los barcos Liberty 5
1.4 Clasificación de los materiales 6
Caso de Estudio: Envases de bebidas gaseosas 11
1.5 Materiales avanzados 12
1.6 Necesidad de materiales modernos 14
*Resumen 15*
*Referencias 15*
*Cuestiones y problemas 16*

*2. Estructura atómica y enlaces interatómicos 17*

Objetivos de aprendizaje 18
2.1 Introducción 18

ESTRUCTURA ATÓMICA 18

2.2 Conceptos fundamentales 18
2.3 Los electrones en los átomos 20
2.4 La tabla periódica 26

ENLACES ATÓMICOS EN SÓLIDOS 28

2.5 Fuerzas y energías de enlace 28
2.6 Enlaces interatómicos primarios 30
2.7 Enlace secundario o de Van der Waals 37
Contenidos Innovadores: Agua (dilatación por congelación) 40
2.8 Enlaces mixtos 41
2.9 Moléculas 42
2.10 Correlaciones entre tipo de enlace y clasificación 42
*Resumen 43*
*Referencias 44*
*Cuestiones y problemas 44*

*3. Fundamentos de cristalografía 47*

Objetivos de aprendizaje 48
3.1 Introducción 48

ESTRUCTURAS CRISTALINAS 48

3.2 Conceptos fundamentales 48
3.3 Celdas unitarias 49
3.4 Sistemas cristalinos 50

COORDENADAS CRISTALOGRÁFICAS, DIRECCIONES Y PLANOS 51

3.5 Coordenadas puntuales 52
3.6 Direcciones cristalográficas 54
3.7 Planos cristalográficos 60

MATERIALES CRISTALINOS Y NO CRISTALINOS 65

3.8 Monocristalcs 65
3.9 Materiales policristalinos 65
3.10 Anisotropia 67
3.11 Sólidos no cristalinos 67
*Resumen 68*
*Referencias 69*
*Cuestiones y problemas 69*

*4. Estructura en sólidos cristalinos 73*

Objetivos de aprendizaje 74
4.1 Introducción 74

ESTRUCTURAS METÁLICAS CRISTALINAS 74

4.2 Estructura cúbica centrada en las caras 75
4.3 Estructura cristalina cúbica centrada en el cuerpo 76
4.4 Estructura cristalina hexagonal compacta 77
4.5 Cálculo de densidad en metales 80

ESTRUCTURAS CRISTALINAS EN CERÁMICOS 81

4.6 Geometrías en estructuras iónicas 82
4.7 Estructuras cristalinas tipo AX 85
4.8 Estructuras cristalinas tipo $A_wX_p$ 86
4.9 Estructuras cristalinas tipo $A_{/n}B_{1'}X_p$ 86
4.10 Cálculos de densidad en cerámicos 88

4.11 Cerámicos de base silicato 89
4.12 Carbono 93
4.13 Cristalinidad en polímeros 94
4.14 Polimorfismo y alotropía 97
4.15 Disposiciones atómicas 97
4.16 Densidades lineales y planares 97
Contenidos Innovadores: Estaño (transformación alotrópica) 98
4.17 Estructuras cristalinas compactas 100
DIFRACCIÓN DE RAYOS X: DETERMINACIÓN DE ESTRUCTURAS CRISTALINAS 103
4.18 El fenómeno de la difracción 103
4.19 Difracción de rayos X y Ley de Bragg 105
4.20 Técnicas de difracción 106
*Resumen 109*
*Referencias 111*
*Cuestiones y problemas ¡11*
*Problema de diseño 116*

*5. Estructuras de los polímeros 117*

Objetivos de aprendizaje 118
5.1 Introducción 118
5.2 Moléculas de hidrocarburos 118
5.3 Moléculas poliméricas 121
5.4 La química de moléculas poliméricas 121
5.5 Peso molecular 125
5.6 Forma molecular 128
5.7 Estructura molecular 130
5.8 Configuraciones moleculares 131
5.9 Polímeros tcrmoplásticos y tennoestables 134
5.10 Copolímeros 135
5.11 Cristales poliméricos 137
*Resumen 139*
*Referencias 140*
*Cuestiones y problemas 141*

*6. Imperfecciones en sólidos 143*

Objetivos de aprendizaje 144
6.1 Introducción 144
DEFECTOS PUNTUALES 144
6.2 Defectos puntuales en los metales 144
6.3 Defectos puntuales en cerámicos 146
6.4 Impurezas en sólidos 149
6.5 Defectos puntuales en polímeros 153
6.6 Especificaciones de composición 154
IMPERFECCIONES DIVERSAS 158
6.7 Dislocaciones - defectos lineales 158
6.8 Defectos interfaciales 161
Contenidos Innovadores: Catalizadores (y defectos superficiales) 164
6.9 Defectos volumétricos 165
6.10 Vibraciones atómicas 165
EL EXAMEN MICROSCÓPICO 166
6.11 Conceptos básicos de microscopía 166
6.12 Técnicas microscópicas 167
6.13 Determinación del tamaño de grano 171
*Resumen 174*
*Referencias 176*
*Cuestiones y problemas 176*
*Problema de diseño 179*

*7. Difusión 180*

Objetivos de aprendizaje 181
7.1 Introducción 181
7.2 Mecanismos de difusión 182
7.3 Difusión en estado estacionario 183
7.4 Difusión en estado no estacionario 185
7.5 Factores de la difusión 189
7.6 Difusión en semiconductores 194
Contenidos Innovadores: Aluminio para las interconexiones de circuitos integrados 197
7.7 Otros tipos de difusión 198
7.8 Difusión en materiales iónicos y poliméricos 198
*Resumen 201*
*Referencias 203*
*Cuestiones y problemas 203*
*Problema de diseño 206*

*8. Propiedades mecánicas de los metales 208*

Objetivos de aprendizaje 209
8.1 Introducción 209
8.2 Conceptos detensión y deformación 210
8.3 Deformación elástica 214
8.4 Deformación plástica 220
8.5 Dureza 231
VARIABILIDAD DE PROPIEDADES Y FACTORES DE DISEÑO Y SEGURIDAD 237
8.6 Variabilidad de las propiedades de materiales 237
8.7 Factores de diseño/seguridad 239
*Resumen 243*
*Referencias 245*
*Cuestiones y problemas 245*
*Problema de diseño 251*

9. *Dislocaciones y mecanismos de endurecimiento 253*

Objetivos de aprendizaje 254
9.1 Introducción 254

DISLOCACIONES Y DEFORMACIÓN PLÁSTICA 254

9.2 Conceptos fundamentales 255
9.3 Características de las dislocaciones 257
9.4 Sistemas de deslizamiento 258
9.5 Deslizamiento en monocristales 260
9.6 Deformación plástica de materiales pol ¡cristalinos 263
9.7 Deformación por maclado 265

MECANISMOS DE ENDURECIMIENTO EN LOS METALES 266

9.8 Endurecimiento por reducción del tamaño de grano 266
9.9 Endurecimiento por disolución sólida 268
9.10 Endurecimiento por deformación 269

RECOCIDO DE RECUPERACIÓN, RECRISTALIZACIÓN Y CRECIMIENTO DE GRANO 272

9.11 Recuperación (recocido de recuperación) 272
9.12 Recristalización 273
9.13 Crecimiento de grano 277
*Resumen 279*
*Referencias 28 /*
*Cuestiones y problemas 281*
*Problemas de diseño 284*

*10. Rotura 285*

Objetivos de aprendizaje 286
10.1 Introducción 286

FRACTURA 287

10.2 Fundamentos de fractura 287
10.3 Fractura dúctil 287
10.4 Fractura frágil 289
10.5 Principios de mecánica de la fractura 291
10.6 Ensayos de tenacidad de fractura 299

FATIGA 304

10.7 Tensiones cíclicas 304
10.8 La curva *S-N 306*
10.9 Iniciación y propagación de fisuras 310
10.10 Factores que afectan a la vida a fatiga 312
10.11 Factores ambientales 314

TERMOFLUENCIA 315

10.12 Fluencia generalizada 315
10.13 Efecto de la tensión y de la temperatura 316
10.14 Métodos de extrapolación de datos 319
10.15 Aleaciones para aplicaciones de alta temperatura 320
*Resumen 321*
*Referencias 324*
*Cuestiones y problemas 324*
*Problema de diseño 328*

*11. Diagramas de fases 329*

Objetivos de aprendizaje 330
11.1 Introducción 330

DEFINICIONES Y CONCEPTOS FUNDAMENTALES 330

11.2 Límite de solubilidad 331
11.3 Fases 332
11.4 Microestructura 332
11.5 Equilibrio de fases 332
11.6 Diagramas de fases unitarios (un componente) 333

DIAGRAMAS DE FASES BINARIOS (DOS COMPONENTES) 334

11.7 Sistemas isomorfos binarios 335
11.8 Interpretación de diagramas de fases 337
11.9 Desarrollo de microestructuras en aleaciones isomorfas 341
11.10 Propiedades mecánicas de aleaciones isomorfas 342
I l.l I Sistemas eutécticos binarios 343
11.12 Desarrollo de microestructuras en aleaciones eutécticas 348
Contenidos Innovadores: Soldaduras libres de plomo 349
11.13 Diagramas de equilibrio con fases o compuestos intermedios 355
11.14 Reacciones eutectoide y peritéctica 358
11.15 Transformaciones de fases congruentes 359
11.16 Cerámicos y diagramas de fases temarios 360
11.17 La regla de las fases de Gibbs 360

EL SISTEMA HIERRO-CARBONO 363

11.18 Diagrama de fases hierro-carburo de hierro (Fe-$Fe_3C$) 363
11.19 Desarrollo de microestructuras en aleaciones hierro-carbono 366
11.20 Influencia de otros elementos de aleación 374
*Resumen 374*
*Referencias 377*
*Cuestiones y problemas 377*

*12. Transformaciones de fase 384*

Objetivos de aprendizaje 385
12.1 Introducción 385

TRANSFORMACIONES DE FASES 385

12.2 Conceptos fundamentales 385

12.3 Cinética de transformaciones de fase 386
12.4 Transformaciones metaestablcs frente a estados de equilibrio 397

VARIACIONES MICROESTRUCTURALES Y DE PROPIEDADES EN ALEACIONES HIERRO-CARBONO 398

12.5 Diagramas de transformación isotérmica 398
12.6 Diagramas de transformación por enfriamiento continuo 409
12.7 Comportamiento mecánico de aceros al carbono 412
12.8 Martensita revenida 416
12.9 Revisión de transformaciones de fase y propiedades mecánicas de los aceros 419
Contenidos innovadores: Aleaciones con memoria de forma 422
*Resumen 425*
*Referencias 427*
*Cuestiones yproblemas 427*
*Problemas de diseño 431*

*13. Propiedades y aplicaciones de los metales 432*

Objetivos de aprendizaje 433
13.1 Introducción 433

ALEACIONES FÉRREAS 433

13.2 Aceros 434
13.3 Fundiciones de hierro 439

ALEACIONES NO FÉRREAS 445

13.4 Cobre y sus aleaciones 446
13.5 Aluminio y sus aleaciones 447
13.6 Magnesio y sus aleaciones 450
13.7 Titanio y sus aleaciones 451
13.8 Metales refractarios 452
13.9 Superaleaciones 454
13.10 Metales nobles 455
13.11 Otras aleaciones no férreas 455
Contenidos innovadores: Aleaciones metálicas utilizadas en las monedas de euro 456
*Resumen 45 7*
*Referencias 458*
*Cuestiones* y *problemas 458*
*Problemas de diseño 458*

*14. Propiedades y aplicaciones de los cerámicos 460*

Objetivos de aprendizaje 461
14.1 Introducción 461

DIAGRAMAS DE FASES EN MATERIALES CERÁMICOS 461

14.2 Sistema $Al_2O_3$-$Cr_2O_3$ 462
14.3 Sistema MgO-AkOj 462
14.4 Sistema $ZrO_2$-CaO 463
14.5 Sistema $SiO_2$-$Al_2O_3$ 464

PROPIEDADES MECÁNICAS 465

14.6 Fractura frágil de los materiales cerámicos 465
14.7 Comportamiento tensión-deformación 469
14.8 Mecanismos de deformación plástica 471
14.9 Otras consideraciones mecánicas 473

TIPOS Y APLICACIONES DE LOS CERÁMICOS 475

14.10 Vidrios 476
14.11 Vitroccrámicas 476
14.12 Productos de arcilla 478
14.13 Refractarios 478
14.14 Abrasivos 480
14.15 Cementos 481
14.16 Carbono 482
14.17 Cerámicos avanzados 484
*Resumen 489*
*Referencias 492*
*Cuestiones* y *problemas 492*
*Problemas de diseño 494*

*15. Características y aplicaciones de los polímeros 495*

Objetivos de aprendizaje 496
15.1 Introducción 496

COMPORTAMIENTO MECÁNICO DE LOS POLÍMEROS 496

15.2 Comportamiento esfuerzo-deformación 496
15.3 Deformación macroscópica 498
15.4 Deformación viscoelástica 499
15.5 Fractura de polímeros 503
15.6 Características mecánicas 505

MECANISMOS DE DEFORMACIÓN Y DE ENDURECIMIENTO PARA POLÍMEROS 506

15.7 Deformación de polímeros scmicristalinos 506
15.8 Factores que influyen en las propiedades mecánicas de polímeros scmicristalinos 508
Contenidos Innovadores: Película de polímero retráctil *(shrink-wrap)* 512
15.9 Deformación de elastómeros 512

CRISTALIZACIÓN, FUSIÓN Y TRANSICIÓN VITREA EN POLÍMEROS 514

15.10 Cristalización 515
15.11 Fusión 516
15.12 La transición vitrea 516
15.13 Temperaturas de fusión y de transición vitrea 516
15.14 Factores que influyen en la temperatura de fusión y de transición vitrea 518

TIPOS DE POLÍMEROS 520

15.15 Plásticos 520
Contenidos Innovadores: Bolas de billar fenol icas 522
15.16 Elastómeros 523
15.17 Fibras 525
15.18 Aplicaciones diversas 525
15.19 Materiales poliméricos avanzados 527
*Resumen 53 /*
*Referencias 533*
*Cuestiones* v *problemas 533*
*Cuestiones de diseño 53* 7

*16. Materiales compuestos 538*

Objetivos de aprendizaje 539
16.1 Introducción 539

MATERIALES COMPUESTOS REFORZADOS CON PARTÍCULAS 541

16.2 Materiales compuestos con panículas grandes 541
16.3 Materiales compuestos consolidados por dispersión de partículas 545

MATERIALES COMPUESTOS REFORZADOS CON FIBRAS 546

16.4 Influencia de la longitud de la fibra 546
16.5 Influencia de la orientación y concentración de las fibras 547
16.6 La fase fibra 556
16.7 La fase matriz 557
16.8 Materiales compuestos de matriz polimérica 557
16.9 Materiales compuestos de matriz metálica 563
16.10 Materiales compuestos de matriz cerámica 564
16.11 Materiales compuestos carbono-carbono 566
16.12 Materiales compuestos híbridos 566
16.13 Conformación de materiales compuestos reforzados con fibras 567

MATERIALES COMPUESTOS ESTRUCTURALES 569

16.14 Materiales compuestos laminares 569
16.15 Paneles sándwich 571
Caso de Estudio: Materiales compuestos en el Boeing 787 Dreamliner 573
16.16 Nanocompuestos 574
*Resumen 577*
*Referencias 579*
*Cuestiones y problemas 580*
*Problemas de diseño 582*

*17. Fabricación y procesado de materiales en ingeniería 584*

Objetivos de aprendizaje 585
17.1 Introducción 585

CONFORMADO DE METALES 585

17.2 Operaciones de hechurado 586
17.3 Moldeo 588
17.4 Otras técnicas 589

TRATAMIENTOS TÉRMICOS DE LOS METALES 591

17.5 Tratamientos de recocido 591
17.6 Tratamientos térmicos de los aceros 593
17.7 Endurecimiento por precipitación 603

CONFORMACIÓN Y PROCESADO DE CERÁMICAS 610

17.8 Conformación y procesado de vidrios y vitroccrámicas 610
17.9 Fabricación y procesado de productos de arcilla 615
17.10 Compactación de polvos 620
17.11 Moldeo en cinta 622

SÍNTESIS Y PROCESADO DE POLÍMEROS 623

17.12 Polimerización 623
17.13 Aditivos de los polímeros 625
17.14 Técnicas de conformado de plásticos 627
17.15 Fabricación de elastómeros 629
17.16 Fabricación de fibras y películas 630
*Resumen 63 /*
*Referencias 634*
*Cuestiones y problemas 634*
*Problemas de diseño 636*

*18. Corrosión y degradación de los materiales 638*

Objetivos de aprendizaje 639
18.1 Introducción 639

CORROSIÓN DE METALES 640

18.2 Consideraciones electroquímicas 640
18.3 Velocidad de corrosión 647
18.4 Predicción de la velocidad de corrosión 648
18.5 Pasividad 655
18.6 Factores ambientales 656
18.7 Tipos de corrosión 656
18.8 Corrosión ambiental 664
18.9 Prevención de la corrosión 664
18.10 Oxidación 666

CORROSIÓN EN CERÁMICOS 669

DEGRADACIÓN DE POLÍMEROS 670

18.11 !-linchamiento y disolución 670
18.12 Rotura del enlace 672
18.13 Degradación por exposición a la intemperie 673
*Resumen 674*
*Referencias 676*
*Cuestiones* v *problemas 6 76*
*Problemas de diseño 679*

*19. Propiedades eléctricas 6W*

Objetivos de aprendizaje 681
19.1 Introducción 681

CONDUCCIÓN ELÉCTRICA 681

19.2 Ley de Ohm 681
19.3 Conductividad eléctrica 682
19.4 Condución electrónica c iónica 683
19.5 Estructura de bandas de energía de los sólidos 683
19.6 Conducción en términos de modelos de bandas y de enlaces atómicos 685
19.7 Movilidad electrónica 687
19.8 Resistividad eléctrica de los metales 688
19.9 Características eléctricas de aleaciones comerciales 691
Contenidos Innovadores: Cableado eléctrico de aluminio 691

SEMICONDUCTIVIDAD 693

19.10 Semiconductividad intrínseca 693
19.11 Semiconducción extrínseca 696
19.12 Dependencia de la concentración de portadores respecto de la temperatura 699
19.13 Factores que afectan la movilidad de portadores 700
19.14 El efecto Hall 704
19.15 Dispositivos semiconductores 706

CONDUCCIÓN ELÉCTRICA EN CERÁMICOS IÓNICOS Y EN POLÍMEROS 712

19.16 Conducción en materiales iónicos 713
19.17 Propiedades eléctricas de los polímeros 713

COMPORTAMIENTO DIELÉCTRICO 714

19.18 Capacidad 714
19.19 Vectores de campo y polarización 716
19.20 Tipos de polarización 719
19.21 Dependencia de la constante dieléctrica respecto a la frecuencia 721
19.22 Rigidez dieléctrica 722
19.23 Materiales dieléctricos 722

OTRAS CARACTERÍSTICAS ELÉCTRICAS DE LOS MATERIALES 722

19.24 Ferroelectricidad 722
19.25 Piezoelectricidad 723
Contenidos Innovadores: Cabezales de impresoras para inyección de tinta con cerámicos piezoeléctricos 724
*Resumen 725*
*Referencias 728*
*Cuestiones / problemas 728*
*Problemas de diseño 732*

*20. Propiedades térmicas 734*

Objetivos de aprendizaje 735
20.1 Introducción 735
20.2 Capacidad calorífica 735
20.3 Dilatación térmica 739
Contenidos Innovadores: Invar y otras aleaciones de baja dilatación 741
20.4 Conductividad térmica 742
20.5 Tensiones térmicas 745
*Resumen 747*
*Referencias 748*
*Cuestiones y problemas 748*
*Problemas de diseño 750*

*21. Propiedades magnéticas 751*

Objetivos de aprendizaje 752
21.1 Introducción 752
21.2 Conceptos fundamentales 752
21.3 Diamagnetismo y paramagnetismo 756
21.4 Ferromagnetismo 758
21.5 Antiferromagnetismo y ferrimagnetismo 759
21.6 Influencia de la temperatura cn el comportamiento magnetico 763
21.7 Dominios e histéresis 764
21.8 /Xnisotropia magnetica 767
21.9 Materiales magnéticos blandos 768
Contenidos Innovadores: Aleación de hierro-silicio para núcleos de transformador 769
21.10 Materiales magnéticos duros 770
21.11 Almacenamiento magnético 773
21.12 Superconductividad 776
*Resumen 779*
*Referencias 781*
*Cuestiones* y *problemas 781*
*Problemas de diseño 784*

*22. Propiedades ópticas 785*

Objetivos de aprendizaje 786
22.1 Introducción 786

CONCEPTOS FUNDAMENTALES 786

22.2 Radiación electromagnética 786
22.3 Interacciones de la luz con los sólidos 788
22.4 Interacciones atómicas y electrónicas 789

PROPIEDADES ÓPTICAS DE LOS METALES 790

PROPIEDADES ÓPTICAS DE LOS NO METALES 791

22.5 Refracción 791
22.6 Reflexión 793
22.7 Absorción 793
22.8 Transmisión 797

22.9 Color 797
22.10 Opacidad y translucidez en dieléctricos 799

APLICACIONES DE FENÓMENOS ÓPTICOS 800

22.11 Luminiscencia 800
22.12 Fotoconductividad 800
Contenidos Innovadores: Diodos emisores dcluz(LED) 801
22.13 Láseres 803
22.14 La fibra óptica en las comunicaciones 807
*Resumen 809*
*Referencias 811*
*Cuestiones* y *problemas 812*
*Problema de diseño 813*

*23. Cuestiones económicas, ambientales y sociales en ciencia e ingeniería de materiales 814*

Objetivos de aprendizaje 815
23.1 Introducción 815

CONSIDERACIONES ECONÓMICAS 815

23.2 Diseño de componentes 816
23.3 Materiales 816
23.4 Técnicas de fabricación 816

CONSIDERACIONES AMBIENTALES Y SOCIALES 817

23.5 Cuestiones de reciclaje en ciencia e ingeniería de los materiales 819
Contenidos Innovadores: Polímeros / Plásticos biodegradables y biorrenovables 822
*Resumen 824*
*Referencias 825*
*Cuestiones de diseño 825*

*Apéndice A El sistema Internacional de Vnidades(Sl) 826*

*Apéndice R Propiedades de materiales de ingeniería seleccionados 828*
B. I Densidad 828
B.2 Módulo elástico 831
B.3 Coeficiente de Poisson 835
B.4 Resistencia y ductilidad 836
B.5 Tenacidad de fractura en deformación plana 841
B.6 Coeficiente lineal de dilatación térmica 843
B.7 Conductividad térmica 846
B.8 Calor específico 849
B.9 Resistividad eléctrica 852
B.10 Composiciones de aleaciones metálicas 855

*Apéndice C Costes* j *costes relativos de materiales de ingeniería seleccionados 857*

*Apéndice D Estructuras de unidades repetitivas en polímeros comunes 862*

*Apéndice E Temperaturas de transición vitrea y de fusión para polímeros comunes 866*

*Glosario 867*

*Respuestas a problemas seleccionados 880*

*índice 885*

*Características de elementos seleccionados*

*Valores de propiedades físicas seleccionadas*

*Abreviaturas de unidades*

*Prefijos de múltiplos y submúltiplos SI*

*Factores de conversión de unidades*

*Tabla periódica de los elementos*

# Relación de símbolos

Entre paréntesis se indica la sección del texto en la que se hace referencia al correspondiente símbolo.

$A$ = área
A = angstrom, unidad
$A_i$ = peso atómico del elemento $i$ (2.2)
$a$ = parámetro de red: longitud eje-.v de la celda unitaria (4.2)
$a$ = longitud de fisura de una superficie de rotura (10.5)
%A = ductilidad, en alargamiento porcentual (8.4)
%at = porcentaje atómico (6.6)
$B$ = densidad de flujo magnético (inducción) (21.2)
$B_r$ = remanencia magnética (inducción remanente) (21.7)
BCC = estructura cristalina cúbica centrada en el cuerpo (4.3)
$b$ = parámetro de red: longitud cje-y de la celda unitaria (3.4)
b = vector de Burgers (6.7)
$C$ = capacitancia (19.18)
$C_i$ = concentración (composición) del componente $i$ en % en peso (6.6)
$C'_i$ = concentración (composición) del componente $i$ en % atómico (6.6)
$C_v$, $C_p$ = capacidad calorifica a volumen y presión constantes (20.2)
CPR = velocidad de penetración de corrosión (18.3)
CVN = Charpy con entalla V. Charpy-V (10.6)
%CW = porcentaje de trabajo en frío (9.10)
$c$ = parámetro de red: longitud eje-z de la celda unitaria (3.4)
$c$ = velocidad de radiación electromagnética en el vacio (22.2)
$D$ = coeficiente de difusión (7.3)
$D$ = desplazamiento dieléctrico (19.19)
$d$ = diámetro
$d$ = valor medio del tamaño (diámetro) de grano (9.8)
= espaciado interplanar para planos de indices de Miller /?.Ay/ (4.19)
$E$ = energía (2.5)
$E$ = módulo de elasticidad o módulo de Young (8.3)
= intensidad de campo eléctrico (19.3)
$E_f$ = energía de Fermi (19.5)
$E_K$ = intervalo prohibido de energía (19.6)
$E_r(t)$ = módulo de relajación (15.4)
$e$ = carga eléctrica del electrón (19.7)
$e^-$ = electrón (18.2)
crf = función de error gaussiana (7.4)
exp = e. base de logaritmos naturales
$F$ = fuerza, interatómica o mecánica (2.5, 8.2)
$9'$ = constante de Faraday (18.2)
FCC = estructura cristalina cúbica centrada en las caras (4.2)
FEA = factor de empaquetamiento atómico (4.2)
$G$ = módulo de cizalladura (8.3)
$GP$ = grado de polimerización (5.5)
$H$ = resistencia del campo magnético (21.2)
$H_c$ = coercitividad magnética (21.7)
HB = dureza Brinell (8.5)
HCP = estructura cristalina hexagonal compacta (4.4)
HK = dureza Knoop (8.5)
HRB. IIRF = dureza Rockwell: escalas B y F (8.5)
HR15N, HR45W = dureza Rockwell superficial: escalas 15Ny45W(8.5)
HV = dureza Vickers (8.5)
$h$ = constante de Planck (22.2)

*(hkí)* = índices de Miller para un plano cristalográfico (3.7)

*(hkil)* = índices de Miller para un plano cristalográfico, cristales hexagonales (3.7)

/ = intensidad de comente eléctrica (19.2)

/ = intensidad de radiación electromagnética (22.3)

*i* = densidad de corriente (18.3)

¡*c* = densidad de comente de corrosión (18.4)

*J* = flujo de difusión (7.3)

*J* = densidad de corriente eléctrica (19.3)

$K_{(}$ = tenacidad de fractura (10.5)

$K_{h}$. = tenacidad de fractura en defonnación plana (Modo I) (10.5)

*k* = constante de Boltzmann (6.2)

*k* = conductividad térmica (20.4)

/ = longitud

$l_c$ = longitud crítica de fibra (16.4)

In = logaritmo natural

log = logaritmo en base 10

_*M* = magnetización (21.2)

*M″* = peso molecular medio numérico (5-5)

< = peso molecular medio músico (5.5)

%mol = porcentaje de moles

*N* = número de ciclos de fatiga (10.8)

JʹV$_A$ = número de Avogadro (4.5)

*N*/■ = vida a fatiga (10.8)

*n* = número cuántico principal (2.3)

*n* = número de átomos por celda unitaria (4.5)

*n* = exponente de endurecimiento por deformación (8.4)

*n* = número de electrones en una reacción electroquímica (18.2)

*n* = número de electrones de conducción por metro cúbico (19.7)

*n* = índice de refracción (22.5)

*n′* = para cerámicos, el número de unidades de formulación por celda unitaria (4.10)

$n_i$ = concentración de carga intrínseca (electrones y huecos) (19.10)

*P* = polarización dieléctrica (19.19)

*p* = número de agujeros por metro cúbico (19.10)

%peso = porcentaje en peso (6.6)

*Q* = energía de activación

= magnitud de carga almacenada (19.18)

*R* = radio atómico (4.2)

*R* = constante de gases

*RM* = resistencia a tracción (8.4)

*r* = distancia interatómica (2.5)

/- = velocidad de reacción (18.3)

$r_A$, $r_c$ = radio iónico aniónico y catiónico (4.6)

relación P-B = relación de Pilling-Bedworth (18.10)

S = amplitud de tensión de fatiga (10.8)

SEM = microscopía electrónica de barrido, microscopio electrónico de barrido

*T* - temperatura

$T_c$ = temperatura de Curie (21.6)

$T_c$ = temperatura crítica de superconducción (21.12)

$T_g$ = temperatura de transición vitrea (15.12, 17.8)

$T_f$ = temperatura de fusión

TEM = microscopía electrónica de transmisión, microscopio electrónico de transmisión

*t* = tiempo

$l_r$ = tiempo de vida a rotura (10.12)

$U_r$ = módulo de resiliencia (8.4)

[UVH′] = índices para una dirección cristalográfica (3.6)

[wvhv], [Í7KB″] = índices para una dirección cristalográfica, cristales hexagonales (3.6)

r = diferencia de potencial eléctrico (voltaje) (18.2, 19.2)

$V_c$ = volumen de celda unitaria (4.4)

$V_c$ = potencial de corrosión (18.4)

K″ = voltaje Hall (19.14)

I′, = fracción volumétrica de fase /(II .8)

v = velocidad

%vol = porcentaje en volumen

H′ = fracción másica de fase /(11.8)

*x* = longitud

x = coordenada espacial

*Y* - parámetro adimensional de la función de tenacidad de fractura (factor de forma) (10.5)

*y* - coordenada espacial

%Z = ductilidad, en porcentaje de reducción de área, estricción (8.4)

*z* = coordenada espacial

a = parámetro de red: ángulo interaxial *y-z* de la celda unitaria (3.4)

«, /?, y = designaciones de fases

*a!* = coeficiente de dilatación térmica lineal (20.3)

*[i* = parámetro de red: ángulo interaxial *x-z* de la celda unitaria (3.4)

*y* = parámetro de red: ángulo interaxial x->· de la celda unitaria (3.4)

*y* = defonnación cortante (8.2)

A = precede el símbolo de un parámetro para indicar una variación finita

( = defonnación ingenieril (8.2)

*e* = permitividad dieléctrica (19.18)

$c_r$ = constante dieléctrica o permitividad relativa (19.18)

¿$_s$ = velocidad de termofluencia en estado estacionario (10.12)
$e_r$ = deformación real (8.4)
// = viscosidad (14.8)
// = sobretensión (18.4)
26* = ángulo de difracción de Bragg (4.20)
&$_D$ = temperatura Debye (20.2)
z = longitud de onda de radiación electromagnética (4.19)
= permeabilidad magnética (21.2)
$p_a$ = magnetón de Bohr (21.2)
$p_r$ = permeabilidad magnética relativa (21.2)
//$_t$, = movilidad del electrón (19.7)
= movilidad de hueco (19.10)
v = relación de Poisson (8.3)
v = frecuencia de radiación electromagnética (22.2)
$p$ = densidad (4.5)
$p$ = resistividad eléctrica (19.2)
$p$ = radio de curvatura en el fondo de la fisura (10.5)
$a$ = tcnsión/esfuerzo ingenien I, a tracción o compresión (8.2)
$a$ = conductividad eléctrica (19.3)
$a$ = resistencia longitudinal (composite) (16.5)
cr$_t$. = tensión crítica de propagación de fisura (10.5)
rr,- = resistencia a flexión (14.7)
$a_m$ = tensión máxima, esfuerzo máximo (10.5)
<7$_{or}$ = tensión media, esfuerzo medio (10.7)
$a^*_m$ = tensión de rotura de la matriz en un material compuesto (16.5)
$a_T$ = tensión verdadera, esfuerzo verdadero (8.4)
i?″. = tensión/esfuerzo de seguridad o tensión/esfuerzo de trabajo (8.7)
<7,. = resistencia a fluencia, límite elástico (8.4)
$T$ = tensión de cizalla, tensión cortante (8.2)
$t_c$ = resistencia de unión fibra-matriz / resistencia a fluencia cortante de la matriz (16.4)
r$_{cna}$ = tensión de cizalladura crítica (9.5)
/,″ = susceptibilidad magnética (21.2)

## Subíndices

$c$ = composite
$cd$ = composite de fibra discontinua
$el$ = dirección longitudinal (composite de fibras alineadas)
$ci$ = dirección transversal (composite de fibras alineadas)
$f$ = final
$f$ = a fractura
$f$ = fibra
$i$ = instantáneo/a
$m$ = matriz
$m$. máx = máximo/a
mín = mínimo/a
0 = original
0 = en equilibrio
0 = en vacío

# Capítulo 1 Introducción

© blickwinkcb'Alamy

**n elemento muy habitual, fabricado a partir de tres tipos de materiales diferentes, es un envase de refresco. Las bebidas se comercializan en latas de aluminio/acero (metal) (arriba), en botellas de vidrio (cerámica) (centro) y en recipientes de plástico (polímero) (abajo).**

1 u o o </í O

**Objetivos de aprendizaje**

Después de estudiar este capítulo, se debería poder hacer lo siguiente:

1. Elaborar una lista de seis tipos de propiedades diferentes que determinen la aplicabilidad de los materiales.
2. Citar los cuatro componentes que intervienen en el diseño, la producción y la utilización de materiales, y describir brevemente las interrelaciones entre estos componentes.
3. Citar tres criterios importantes en el proceso de selección de materiales.
4. (a) Enumerar las tres clasificaciones primarias de materiales sólidos y, a continuación, citar la característica química significativa de cada una.
   (b) Conocer los cuatro tipos de materiales avanzados y, para cada grupo, su(s) característica(s) distintiva(s).
5. (a) Definir brevemente *material inteligente.*
   (b) Explicar brevemente el concepto de *nanotecnología* tal como se aplica a los materiales.

## 1.1 PERSPECTIVA HISTÓRICA

Probablemente los materiales estén más profundamente arraigados en nuestra cultura de lo que habitualmente se cree. Transporte, vivienda, vestimenta, comunicación, entretenimiento y producción de alimentos, prácticamente todos los segmentos de nuestra vida cotidiana, están influidos en mayor o menor medida por los materiales. Históricamente, el desarrollo y el progreso de las sociedades han estado intimamente ligados a las capacidades de sus miembros para producir y manipular materiales que cubran sus necesidades. De hecho, las primeras civilizaciones han sido denominadas por el nivel de desarrollo de sus materiales (Edad de Piedra, Edad de Bronce, Edad de Hierro).[1]

Los primeros humanos tenían acceso a un número muy limitado de materiales, proporcionados por la naturaleza: piedra, madera, arcilla, pieles, etc. Con el tiempo, descubrieron técnicas para producir materiales que tenían propiedades superiores a las de los naturales; estos nuevos materiales incluían cerámica y diversos metales. Además descubrieron que las propiedades de un material podían ser alteradas por tratamientos térmicos y por la adición de otras sustancias. En este aspecto, la utilización de materiales era totalmente un proceso de selección que implicaba la elección entre un determinado conjunto, bastante limitado, de materiales, del más adecuado para una aplicación, en virtud de sus características. Hace relativamente poco tiempo que la comunidad científica ha llegado a comprender las relaciones entre los elementos estructurales de los materiales y sus propiedades. Este conocimiento, adquirido a lo largo de los últimos 100 años aproximadamente, los ha capacitado, en gran medida, para modificar o adaptar las características de los materiales. Así, decenas de miles de diferentes materiales han evolucionado con características bastante especializadas para satisfacer las necesidades de una sociedad moderna y compleja, incluyendo metales, plásticos, vidrios y fibras.

El desarrollo de muchas de las tecnologías que han aumentado la confortabilidad de nuestra existencia ha estado íntimamente asociado a la accesibilidad y disponibilidad de los materiales adecuados. El avance en la comprensión de un tipo de material es a menudo el precursor de la progresión de una tecnología. Por ejemplo, la evolución de la automoción no habría sido posible sin la disponibilidad de acero económico o algún otro sustitutivo comparable. Actualmente, sofisticados dispositivos electrónicos se basan en componentes fabricados a partir de materiales denominados *semiconductores.*

## 1.2 CIENCIA DE LOS MATERIALES E INGENIERÍA

A veces es útil dividir la disciplina de ciencia e ingeniería de materiales en dos ámbitos diferenciados: la *ciencia de materiales* y la *ingeniería de materiales.* En sentido estricto, la ciencia de materiales implica la investigación de las relaciones que existen entre las estructuras y las propiedades de los materiales. En contraste, la ingeniería de materiales implica, sobre la base

[1]Las fechas aproximadas de inicio de las Edades de Piedra. Bronce y Hierro son. respectivamente, 2,5 millones aC, 3500 aC y 1000 aC.

de estas correlaciones estructura-propiedad, el diseño o proyecto de la estructura de un material para conseguir un conjunto determinado de propiedades.[2] Desde una perspectiva funcional, el papel de la ciencia de materiales consiste en desarrollar o sintetizar nuevos materiales, mientras que desde la ingeniería de materiales se persigue crear nuevos productos o sistemas que utilicen los materiales existentes y/o el desarrollo de técnicas para el procesamiento de materiales. La mayoría de las personas graduadas en programas de materiales están capacitadas tanto en ciencia como en ingeniería de materiales.

Llegados a este punto, la *estructura* es un término confuso que merece una explicación. Normalmente, la estructura de un material se refiere a la disposición de sus componentes internos. La *estructura subatómica* considera los electrones dentro de los átomos individuales y las interacciones con sus núcleos. A nivel atómico, la estructura contempla la organización de los átomos o moléculas entre sí. El siguiente gran dominio estructural, que contiene grandes grupos de átomos aglomerados entre sí, se denomina *microscópico,* lo que significa que el objeto se puede observar utilizando algún tipo de microscopio. Por último, los elementos estructurales que se pueden ver a simple vista se denominan *macroscópicos.*

La noción de *propiedad* requiere una descripción elaborada, vinculada al hecho de que, en servicio, todos los materiales están expuestos a estímulos externos que inducen algún tipo de respuesta. Así, por ejemplo, una muestra o un espécimen sometidos a la acción de fuerzas externas pueden experimentar deformación, mientras que una superficie de metal pulido refleja la luz. La propiedad de un material se expresa en términos de la clase y la magnitud de la respuesta a un estímulo específico impuesto. En general, las definiciones de las propiedades suelen ser independientes de la forma y del tamaño del material.

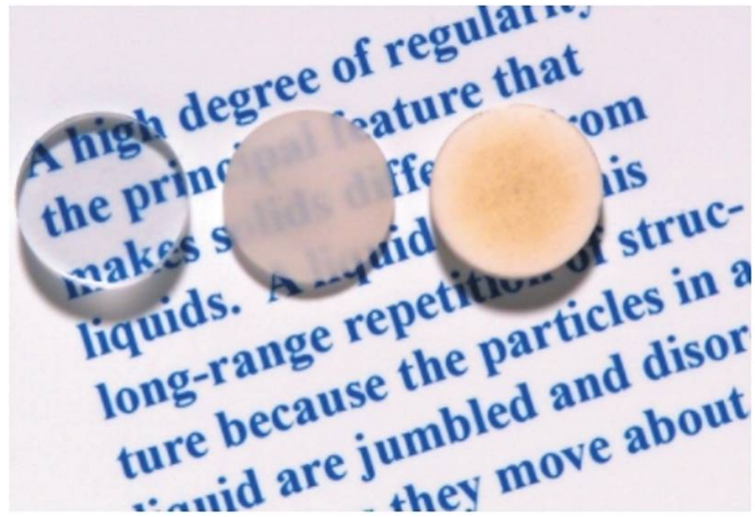
Prácticamente todas las propiedades relevantes de los materiales sólidos se pueden agrupar en seis categorías diferentes: mecánicas, eléctricas, térmicas, magnéticas, ópticas y químicas. Para cada una de ellas hay un tipo característico de estímulo capaz de provocar respuestas diferentes. Las propiedades mecánicas se refieren a la deformación por una carga o fuerza aplicada; algunos ejemplos son el módulo elástico (rigidez), la resistencia y la tenacidad. Para las propiedades eléctricas, tales como la conductividad eléctrica y la constante dieléctrica, el estímulo es un campo eléctrico. El comportamiento térmico de los sólidos puede ser representado en términos de capacidad calorífica y de conductividad térmica. Las propiedades magnéticas demuestran la respuesta de un material a la aplicación de un campo magnético. Para las propiedades ópticas, el estímulo es la radiación electromagnética o la luz; el índice de refracción y la reflectividad son propiedades ópticas representativas. Finalmente, las propiedades químicas se refieren a la reactividad química de los materiales. Los capítulos que siguen discuten las propiedades que se encuentran dentro de cada una de estas seis clasificaciones.

Además de la estructura y las propiedades, en la ciencia c ingeniería de materiales están implicados otros dos componentes importantes, a saber, el *procesado* y el *rendimiento.* Con respecto a las relaciones de estos cuatro componentes, la estructura de un material depende de cómo se procesa. Además, el rendimiento de un material es una función de sus propiedades. Así, la interrelación entre el procesamiento, la estructura, las propiedades y el rendimiento es como se representa esquemáticamente en la Figura 1.1. A lo largo de este texto se destacarán las relaciones entre estos cuatro componentes en términos de diseño, producción y utilización de los materiales.

La Figura 1.2, que presenta un ejemplo de este principio de procesamiento-estructura-propiedades-servicio, es una fotografía que muestra tres especímenes en forma de discos delgados colocados sobre un papel impreso. Es obvio que las propiedades ópticas (es decir, la transmitancia de luz) de cada uno de los tres materiales son diferentes; el de la izquierda

Figura 1.1 Los cuatro componentes de la disciplina de la ciencia e ingeniería de materiales y su interrelación.

[2]A lo largo de este texto se destacan las relaciones entre las propiedades de los materiales y sus elementos estructurales.




Specimen preparation. P. A. Lessing

Figura 1.2 Tres especímenes de óxido de aluminio, en forma de discos delgados, se han colocado sobre una página impresa con el fin de demostrar sus diferencias en la transmitancia de la luz. El disco de la izquierda es *transparente* (es decir, prácticamente toda la luz que se refleja desde la página pasa a través de él), mientras que el que se halla en el centro es translúcido (lo que significa que una parte de esa luz reflejada es transmitida a través del disco). El disco de la derecha es opaco, es decir, la luz no pasa a través de él. Estas diferencias en las propiedades ópticas son una consecuencia de las diferencias en la estructura de estos materiales, resultantes del proceso de transformación o procesado de los materiales.

es transparente (es decir, prácticamente toda la luz reflejada pasa a través de él), mientras que los discos del centro y de la derecha son, respectivamente, translúcido y opaco. Todos estos especímenes son del mismo material, óxido de aluminio, pero el de la izquierda es lo que se conoce como *monocristal* porque tiene un alto grado de perfección, que da lugar a su transparencia. El disco del centro se compone de numerosos cristales individuales muy pequeños que están todos unidos; los límites entre estos pequeños cristales provocan la dispersión de una porción de la luz reflejada desde la página impresa, lo que hace que este material sea ópticamente translúcido. Por último, la muestra de la derecha se compone no sólo de muchos cristales pequeños, unidos entre sí, sino también de un gran número de poros muy pequeños, o espacios vacíos. Estos poros también dispersan eficazmente la luz reflejada y hacen que este material se comporte como opaco.

Por lo tanto, las estructuras de estas tres muestras son diferentes en términos de límites de cristales y poros, que afectan a las propiedades de transmitancia óptica. Además, cada material ha sido elaborado utilizando una técnica de procesamiento diferente. Si la transmitancia óptica es un parámetro importante con relación a la aplicación definitiva en servicio, el rendimiento de cada material será distinto.

## 1.3 ¿POR QUÉ ESTUDIAR CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES?

¿Por qué se estudian los materiales? En más de una ocasión, especialistas de ciencia o ingeniería aplicada, ya sea mecánica, civil, química o eléctrica, se enfrentan a un problema de diseño con materiales, como un engranaje de transmisión, la superestructura de un edificio, un componente de una refinería de petróleo, o un chip de circuito integrado. Por supuesto, los especialistas en ciencia c ingeniería de materiales están totalmente dedicados a la investigación y diseño de materiales.

Muchas veces, un problema de materiales consiste en la selección del material adecuado de entre miles disponibles. La decisión final se basa, normalmente, en varios criterios. En primer lugar, deben caracterizarse las condiciones en servicio, que dictarán las propiedades requeridas del material. Sólo en raras ocasiones un material posee la combinación máxima o ideal de propiedades, y, por tanto, puede ser necesario intercambiar una característica por otra. Un ejemplo clásico es aquella situación en la que se requiere resistencia y ductilidad: un material que presenta una elevada resistencia suele tener normalmente una ductilidad limitada. En estos casos puede ser necesario un compromiso razonable entre dos o más propiedades.

Una segunda consideración se desprende del deterioro de las propiedades del material que pueda ocurrir durante la operación en servicio. Por ejemplo, la resistencia mecánica se puede reducir significativamente como consecuencia de la exposición a temperaturas elevadas o a ambientes corrosivos.

Por último y, probablemente, un factor predominante sea el de la economía: ¿Cuál será el coste del producto terminado? Puede darse el caso de que un material presente el conjunto ideal de propiedades, pero que sea prohibitivamente caro. Aquí, de nuevo, es inevitable considerar algún compromiso. En el coste de una pieza terminada también se incluyen gastos asociados a la fabricación para obtener la forma deseada.

Cuanto más familiarizado esté un ingeniero o un científico con las distintas características y relaciones estructura-propiedad, así como con las técnicas del procesado de materiales, más competente y seguro se sentirá para hacer elecciones sensatas de materiales basándose en esos criterios.

## CASO DE ESTUDIO

### *Rotura de los barcos Liberty*

El siguiente caso ilustra una labor que la ciencia c ingeniería de materiales debe asumir en materia de rendimiento de materiales: analizar los fallos mecánicos, determinar sus causas y proponer medidas adecuadas para evitar futuros incidentes.

El fracaso de muchos de los barcos Liberty de la Segunda Guerra Mundial[3] es un ejemplo bien conocido y dramático de la fractura frágil de acero que se esperaba que fuese dúctil.[4] Algunos de los primeros buques experimentaron daños estructurales cuando se desarrollaron grietas en sus cubiertas y cascos. Tres de ellos se partieron de manera catastrófica por la mitad cuando las grietas formadas crecieron hasta extremos críticos y luego se propagaron rápidamente por completo alrededor de las cinchas de los barcos. La Figura 1.3 muestra una de las naves que se fracturó el día después de su botadura.

Las investigaciones posteriores concluyeron que uno o más de los siguientes factores contribuyeron a cada uno de los fallos.[5]

- Cuando algunas aleaciones de metales, normalmente dúctiles, se enfrían hasta temperaturas relativamente bajas, se convierten en susceptibles de presentar fractura frágil, ya que experimentan una transición de dúctil a frágil tras el enfriamiento a través de un intervalo crítico de temperaturas. Las naves Liberty se construyeron con un acero que experimentó una transición dúctil-frágil. Algunos de ellos fueron destinados a las frías aguas del Atlántico Norte, donde el metal dúctil experimentó transición y presentó fractura frágil cuando las temperaturas cayeron por debajo de la temperatura de transición.[6]
- Las esquinas de las trampillas de acceso eran cuadradas; estos rincones actuaron como puntos de concentración de esfuerzos en los que se podían formar grietas.
- Los submarinos alemanes hundían los buques de carga más rápidamente de lo que podían ser reemplazados utilizando las técnicas de construcción existentes. En consecuencia, se hizo necesario revolucionar los métodos de construcción para construir más rápidamente y en mayor número los buques de carga. Esto se logró utilizando hojas de acero prefabricadas que se ensamblaban por soldadura en lugar de hacerlo por el método tradicional de remachado. Desafortunadamente, las grietas que se generaron en las estructuras soldadas pudieron propagar sin obstáculos a lo largo de grandes distancias, lo que pudo conducir a una falla catastrófica. En una estructura remachada, en cambio, una grieta hubiera dejado de propagar una vez que hubiese alcanzado el borde de la lámina de acero.
- Operarios inexpertos introdujeron defectos de soldadura y *discontinuidades* (es decir, lugares preferentes de formación de grietas).

'Durante la Segunda Guerra Mundial, Estados Unidos fabricó en serie 2710 buques de carga Liberty para suministrar alimentos y materiales a los combatientes en Europa.

[4]Los metales dúctiles fallan después de presentar relativamente grandes grados de deformación permanente; sin embargo, la fractura frágil de materiales no va acompañada por ninguna, o muy poca, deformación permanente. Las fracturas frágiles pueden ocurrir muy repentinamente como consecuencia de grietas que se extienden rápidamente; la propagación de grietas suele ser mucho más lenta en los materiales dúctiles, con lo que la fractura se produce finalmente tras un tiempo. Por estas razones se prefiere, generalmente, el modo de fractura dúctil. Los conceptos de fractura dúctil y fractura frágil se discuten en las Secciones 10.3 y 10.4.

''Desde la Sección 10.2 a la 10.6 se discutirán diversos aspectos de fallos en materiales.

[6]Este fenómeno de transición dúctil-frágil, así como las técnicas que se utilizan para medir y aumentar el rango de temperatura crítica, se discuten en la Sección 10.6.

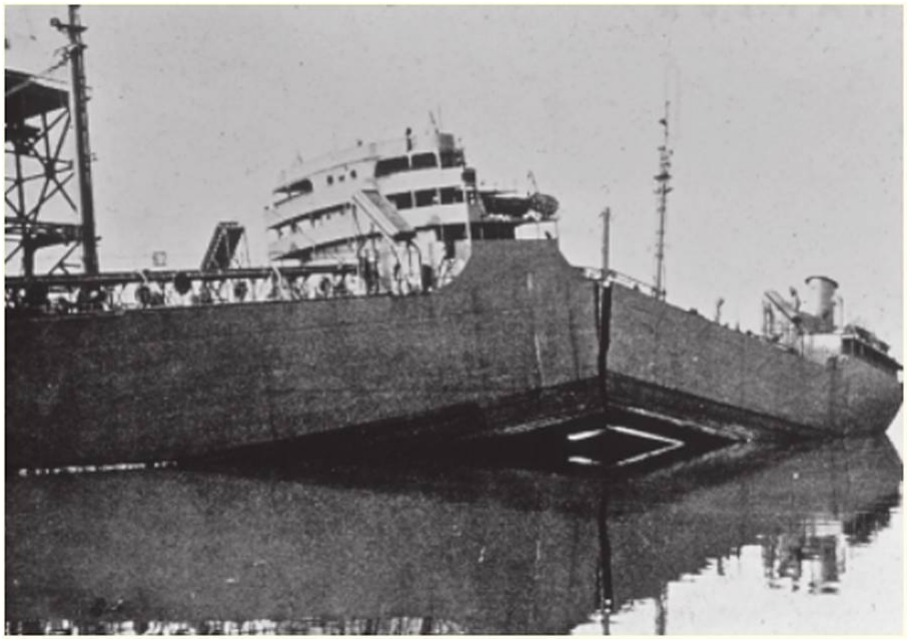


Figura 1.3 El buque Liberty S.S. *Schenectady,* que en 1943 fracasó antes de salir del astillero.

(Reproducción autorizada por Earl R. Parker, *Brittle Behavior of Engineering Structures,* National Academy of Sciences, National Research Council, John Wiley & Sons, New York, 1957).

Las medidas adoptadas para corregir estos problemas incluyen las siguientes consideraciones:

- La reducción de la temperatura de transición dúctil-frágil del acero a un nivel aceptable mediante la mejora de la calidad del acero (p. ej.» la reducción del contenido de impurezas de azufre y de fósforo).
- El redondeo de las esquinas de las escotillas, mediante la soldadura de bandas de refuerzo cun adas.
- Instalación de dispositivos retenedores de fisuras, como correas remachadas y fuertes cordones de soldadura que puedan detener la propagación de grietas.
- La mejora de la técnica de soldadura y el establecimiento de códigos de soldadura.

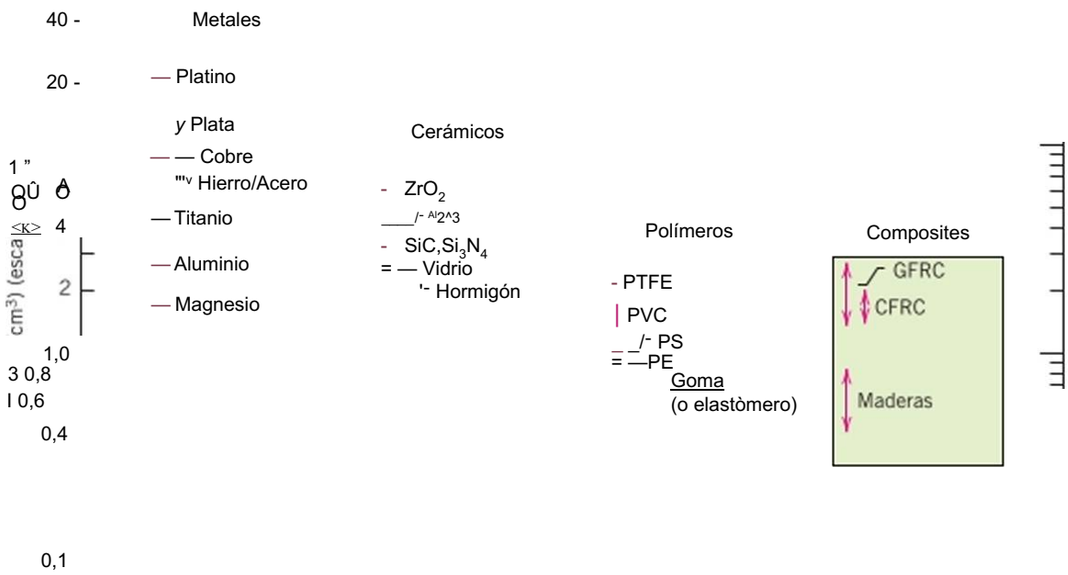
A pesar de estos fracasos, el programa de buques Liberty fue considerado un éxito por varias razones, principalmente porque los barcos que sobrevivieron al fracaso fueron capaces de abastecer a las Fuerzas Aliadas en el escenario de operaciones, lo que, con toda probabilidad, acortó la guerra. Además, se desarrollaron aceros estructurales con resistencias a la catastrófica fractura frágil muy mejoradas. Los análisis detallados de estos fracasos avanzaron la comprensión de la formación y el crecimiento de grietas que, en última instancia, se ha convertido en la disciplina Mecánica de Fractura.

Se puede comprobar que las esquinas de ventanas y puertas de todas las estructuras marinas y de aviones son hoy en día redondeadas.

## 1.4 CLASIFICACIÓN DE LOS MATERIALES

Los materiales sólidos han sido convenientemente agrupados en tres categorías básicas: metales, cerámicos y polímeros, siguiendo un esquema basado principalmente en la composición química y en la estructura atómica. La mayoría de los materiales encajan en un grupo u otro. Además de estos, están los materiales compuestos que se han diseñado a partir de combinaciones de dos o más materiales diferentes. A continuación se ofrece una breve explicación de estas clasificaciones de materiales y de sus características representativas. Otra categoría es la de malcríales avanzados, que son aquellos que se destinan a aplicaciones de alta tecnología, tales como semiconductores, biomateriales, materiales inteligentes y materiales de nanoingeniería; estos materiales se exponen en la Sección 1.5.

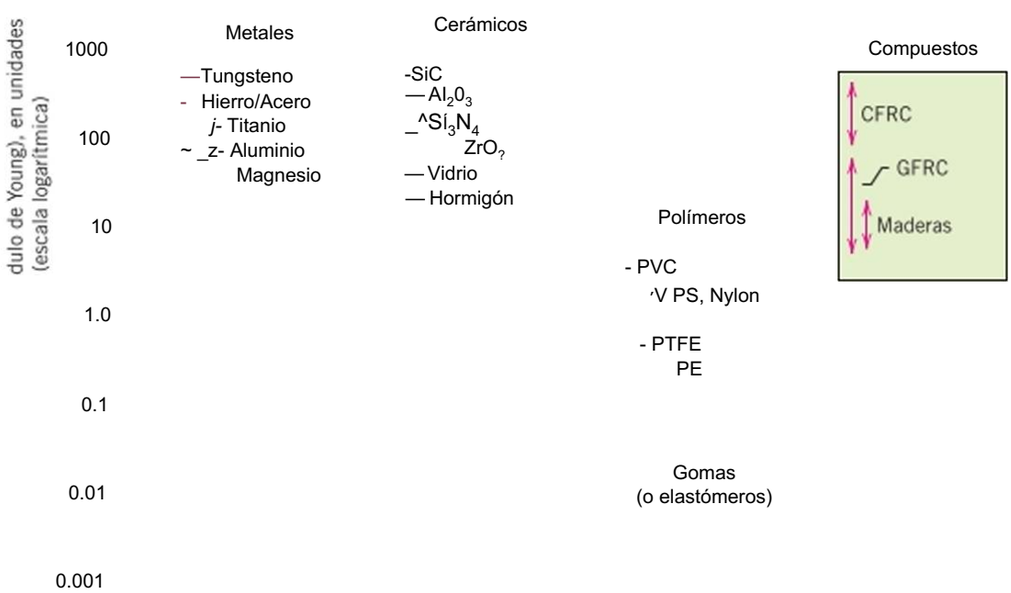
**Figura 1.4**
Gráfico de barras que muestra los valores de densidad, a temperatura ambiente, para diversos materiales metálicos, cerámicos, polímeros y compuestos (composites).




## Metales

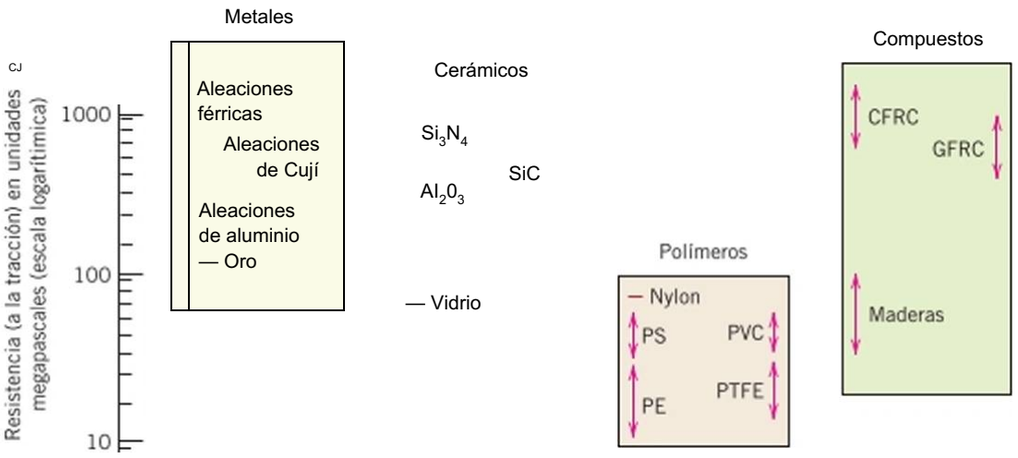
Los *metales* se componen, mayoritariamente, de uno o más elementos metálicos (p. ej., hierro, aluminio, cobre, titanio, oro o níquel), aunque a menudo contienen también elementos no metálicos (como, por ejemplo, carbono, nitrógeno, oxígeno) en proporciones relativamente pequeñas/ Los metales y aleaciones metálicas presentan una distribución muy ordenada de sus átomos (como se explica en el Capítulo 3) y son relativamente densos en comparación con los cerámicos y polímeros (Figura 1.4). Con respecto a las características mecánicas, estos materiales son relativamente rígidos (Figura 1.5) y resistentes (Figura 1.6), aunque dúctiles (es decir, que pueden desarrollar grandes deformaciones sin romperse), y son resistentes a la fractura (Figura 1.7), lo que justifica su uso generalizado en aplicaciones estructurales. Los materiales metálicos presentan un gran número de electrones no localizados (es decir, que no están unidos a ningún átomo en particular. Muchas propiedades de los metales son directamente atribuibles a estos electrones. Así, por ejemplo, los metales son muy buenos

**Figura 1.5**
Gráfico de barras que recoge valores de rigidez (es decir, módulo clástico), a temperatura ambiente, para varios materiales metálicos, cerámicos, polímeros, y compuestos (composites).




[X]E1 término “aleación metálica” se refiere a una sustancia metálica que se compone de dos o más elementos, de los cuales uno de ellos (mayoritario) es metálico.

Figura 1.6
Gráfico de barras que recoge valores de resistencia a la tracción, a temperatura ambiente, para diversos materiales metálicos, cerámicos, polímeros y compuestos (composites).



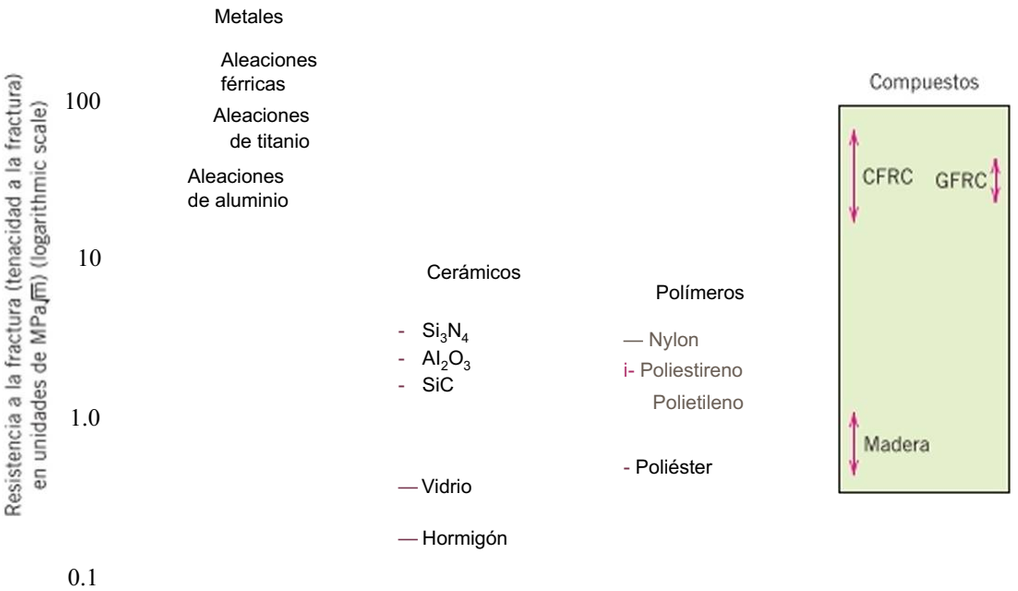

conductores de la electricidad (Figura 1.8) y del calor, y no son transparentes a la luz visible: una superficie metálica pulida tiene un aspecto brillante. Además, algunos metales (como Fe, Co y Ni) poseen propiedades magnéticas muy apreciadas.

En la Figura 1.9 se muestran varios objetos comunes y de uso habitual que están fabricados con materiales metálicos. La clasificación y aplicaciones de los metales y sus aleaciones se tratarán en el Capitulo 13.

## Cerámicos

Los *materiales cerámicos* se componen de elementos metálicos y no metálicos, siendo los óxidos, nitruros y carburos las combinaciones más frecuentes. Así, por ejemplo, los materiales cerámicos comunes incluyen óxido de aluminio (o *alúmina,* $A1_2O_3$), dióxido de silicio (o *sílice,* $SiO_2$), carburo de silicio (SiC), nitruro de silicio ($Si_3N_4$), y, además, todo aquello que se conoce como *cerámicos tradicionales:* compuestos de minerales de arcilla (p. ej., porcelana), así como cemento y vidrio. En cuanto a su comportamiento mecánico, los materiales cerámicos presentan valores de rigidez y resistencia comparables a los de los metales (Figuras 1.5 y 1.6). Además, son típicamente materiales de elevada dureza. Los materiales cerámicos han tenido tradicionalmente valores de fragilidad extrema (falta de ductilidad) y una elevada susceptibilidad a la fractura (Figura 1.7). Sin embargo, se han diseñado algunos materiales cerámicos

Figura 1.7
Gráfico de barras de resistencia a la fractura (tenacidad a fractura) a temperatura ambiente para diversos materiales metálicos, cerámicos, polímeros y compuestos (composites). (De *Engineering Materials 1: An Introduclion to Properties, Applications and Design,* tercera edición, M. F. Ashby y D. R. H. Jones, páginas 177 y 178 Copyright 2005, con permiso de Elsevier.)



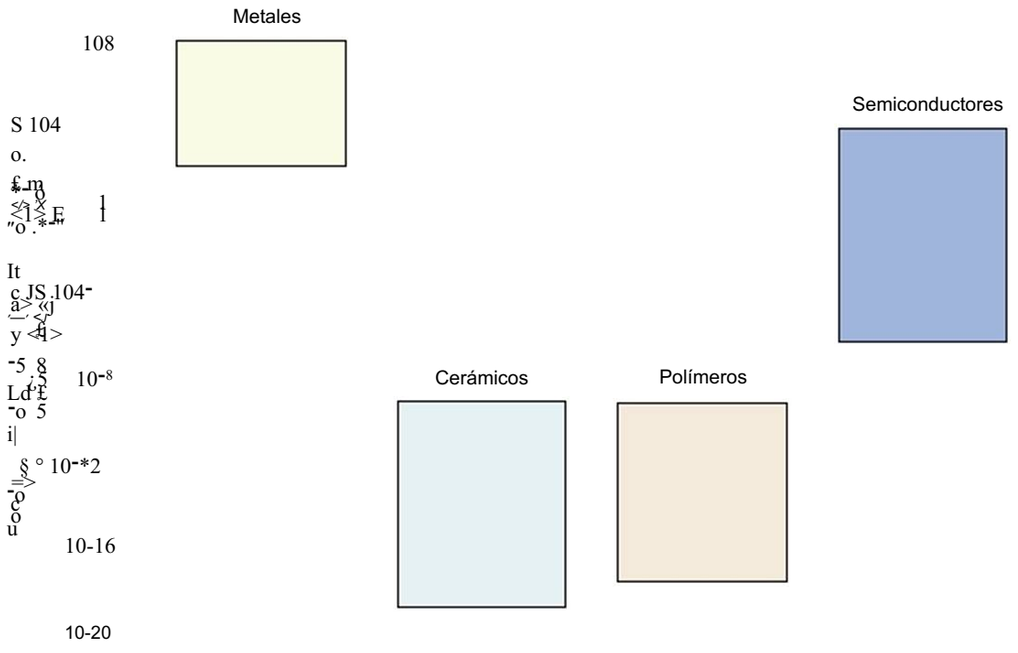



Figura 1.8 Gráfico de barras de intervalos de conductividad eléctrica a temperatura ambiente para materiales metálicos, cerámicos, polímeros y semiconductores.

nuevos que presentan una mejor resistencia a la fractura y se utilizan para fabricar utensilios de cocina, cuberterías e, incluso, piezas de motores de automóvil. Además, los materiales cerámicos son típicamente aislantes del calor y la electricidad, dado que tienen bajos valores de conductividad (Figura 1.8) y son más resistentes a temperaturas elevadas y a ambientes agresivos que los metales y polímeros. Con respecto a sus características ópticas, los cerámicos pueden ser transparentes, translúcidos u opacos (Figura 1.2), y algunos óxidos cerámicos (como, por ejemplo, $Fe_3O_4$) pueden presentar comportamiento magnético.

En la Figura 1.10 se muestran varios objetos cerámicos comunes. Las características, los tipos y las aplicaciones de esta clase de materiales también se comentan en el Capítulo 14.

## Polímeros

Los materiales polímeros incluyen plásticos comunes y cauchos o gomas. Muchos de ellos son compuestos orgánicos, con base química de carbono, hidrógeno y otros elementos no metálicos (como O. N y Si). Por otro lado, presentan estructuras moleculares muy grandes, a menudo en forma de cadenas, con una estructura principal de átomos de carbono. Algunos polímeros comunes y familiares son polictilcno (PE), nylon, policloruro de vinilo (PVC), policarbonato (PC), poliestireno (PS) y gomas de silicona. Estos materiales suelen tener densidades bajas (Figura 1.4) y características mecánicas que, generalmente, son diferentes a las de materiales cerámicos y metálicos, en tanto que no son ni tan rígidos ni tan resistentes

Figura 1.9 Objetos de uso común fabricados con materiales metálicos. De izquierda a derecha: cubiertos (tenedor y cuchillo), tijeras, monedas, engranaje, alianza, tuerca y tornillo.

© William D. Callister, Jr.

**Figura 1.10** Objetos de uso común elaborados con materiales cerámicos: tijeras, taza de porcelana, ladrillo, baldosa y jarrón de vidrio.

(Figuras 1.5 y 1.6). Sin embargo, gracias a estas bajas densidades, muchas veces sus valores de rigidez y resistencia específicas (relativas a la densidad) son comparables a las de metales y cerámicos. Además, muchos polímeros son extremadamente dúctiles y flexibles (plásticos), lo que significa que pueden adoptar formas complejas con relativa facilidad. Generalmente son materiales químicamente inertes en un gran número de entornos y una desventaja importante de los polímeros es su tendencia a ablandarse y/o descomponerse a temperaturas moderadas, lo que, en ocasiones, limita su uso. Por último, poseen valores muy bajos de conductividad eléctrica y no son magnéticos (Fig. 1.8).

La Figura 1.11 muestra diversos artículos, fabricados con materiales plásticos, que resultan familiares para la lectura. Los capítulos 5 y 15 están dedicados a las estructuras, propiedades, aplicaciones, y procesamiento de materiales polímeros.

© William D. Callister, Jr.

**Figura 1.11** Diversos objetos de uso común de plástico: cubiertos (cuchara, tenedor, cuchillo), bolas de billar, casco de bicicleta, dados, rueda de cortador de césped (estructura de plástico con neumático de caucho) y envase.

T U D I O

## *Envases de bebidas gaseosas*

Un elemento de uso común que presenta interesantes requisitos de materiales sería un envase para bebidas carbonatadas. El material utilizado para esta aplicación debe satisfacer las siguientes restricciones: (1) proporcionar una barrera al paso de dióxido de carbono, que está bajo presión en el recipiente; (2) ser no tóxico, no reactivo con la bebida, y, preferiblemente, reciclable; (3) ser relativamente fuerte y resistir, sin dañarse, una caída desde una altura moderada, lleno de bebida; (4) ser económico, incluyendo los costes de fabricación de la forma final; (5) ser transparente, conservando claridad óptica; y (6) poderse fabricar en diferentes colores y/o adomados con etiquetas decorativas.

Para fabricar envases de bebidas carbónicas se utilizan materiales de los tres grupos básicos: metal (aluminio, acero), cerámica (vidrio) y polímero (poliéster) (véanse las imágenes de la portada del capítulo). Todos estos materiales cumplen los requisitos de que no son tóxicos y no son reactivos con las bebidas. Además, cada material tiene sus pros y sus contras. Por ejemplo, una aleación de aluminio es relativamente fuerte (aunque se abolla fácilmente), representa una buena barrera a la difusión de dióxido de carbono, es fácilmente reciclable, permite enfriar la bebida rápidamente y permite el pintado de etiquetas en su superficie. Sin embargo, las latas son ópticamente opacas y relativamente caras de producir. El vidrio es impermeable al paso de dióxido de carbono, es un material relativamente barato y puede ser reciclado, pero se agrieta y fractura con facilidad, además de que las botellas de vidrio son relativamente pesadas. Así, se ha de considerar que el plástico es relativamente fuerte, puede ser ópticamente transparente, es barato y ligero y es reciclable, aunque no sea tan impermeable al paso de dióxido de carbono como el aluminio y el vidrio. Por ejemplo, se puede comprobar que las bebidas carbónicas en envases de aluminio y vidrio conservan el gas durante períodos largos, mientras que en botellas de plástico de dos litros la bebida se desgasifica en poco tiempo.

## Materiales compuestos o *composites*

Un *material compuesto,* o *composite,* se compone de dos (o más) materiales individuales que provienen de las categorías previamente comentadas: metales, cerámicas y polímeros. El objetivo del diseño de un material compuesto es lograr una combinación de propiedades que no se aprecia en cualquier material individual y también para incorporar las mejores características de cada uno de los materiales componentes. Un gran número de compuestos están constituidos por diferentes combinaciones de metales, cerámicas y polímeros. Además, algunos materiales de origen natural son materiales compuestos, por ejemplo, madera y hueso. Sin embargo, la mayoría de los que se consideran actualmente son compuestos sintéticos (elaborados artificialmente).

Uno de los compuestos más comunes y conocidos es el que se fabrica con fibra de vidrio, incorporada dentro de un material polimèrico (normalmente una resina epoxi o de poliéster).[9] Las fibras de vidrio son relativamente resistentes y rígidas, mientras que el polímero es más flexible. Así, el producto resultante es relativamente rígido, resistente (Figuras 1.5 y 1.6) y flexible, además de presentar valores bajos de densidad (Figura 1.4).

Otro material tecnológicamente importante es el que se obtiene reforzando una matriz de polímero con fibra de carbono (CFRP, *Carbón Fiber Reinforced Polymer).* Estos materiales son más rígidos y más resistentes que los materiales reforzados con fibra de vidrio (Figuras 1.5 y 1.6) pero más caros. Los *composites* CFRP se utilizan en numerosas aplicaciones aeronáuticas y aeroespaciales, así como en equipamiento deportivo de alta tecnología (p. ej., bicicletas, palos de golf, raquetas de tenis, esquís/tablas de snowboard) y recientemente en parachoques de automóviles. El fuselaje del nuevo Boeing 787 está hecho principalmente de compuestos CFRP.

El capítulo 16 está dedicado a la discusión de los materiales compuestos.

[9]Los materiales compuestos con fibra de vidrio se conocen como “Fiberglass” o GFRP *(Glass Fiber Reinforced Polymer).*

## 1.5 MATERIALES AVANZADOS

Los *materiales avanzados* son materiales de alta tecnología destinados a aplicaciones especiales. Por *alta tecnología,* se entiende dispositivos o productos que funcionen utilizando principios relativamente complejos y sofisticados, incluyendo equipos electrónicos (cámaras de video, reproductores de CD/DVD), ordenadores, sistemas de fibra óptica, naves espaciales, aviones y cohetes militares. Estos materiales avanzados son típicamente materiales tradicionales cuyas propiedades se han mejorado, aunque también se encuentran productos de nuevo desarrollo, como materiales de alto rendimiento. Por otra parte, incluyen materiales de todo tipo (metales, cerámicas, polímeros) y suelen ser caros. Los materiales avanzados incluyen semiconductores, biomatcrialcs, y lo que se denominan *materiales del futuro* (es decir, materiales inteligentes y materiales de nanoingeniería), que se presentan a continuación. Las propiedades y aplicaciones de algunos de estos materiales avanzados, como, por ejemplo, los materiales que se utilizan para los láseres, circuitos integrados, almacenamiento de información magnética, pantallas de cristal líquido (LCD) y de fibra óptica, también se comentan en los capítulos siguientes.

### Semiconductores

Los *semiconductores* tienen propiedades eléctricas intermedias entre las de conductores eléctricos (materiales metálicos) y aislantes (cerámicos y polímeros), véase la Figura 1.8. Además, las características eléctricas de estos materiales son extremadamente sensibles a la presencia de concentraciones mínimas de átomos de impurezas, por lo cual se ha de controlar muy cuidadosamente la presencia de impurezas en regiones espaciales muy pequeñas. Los semiconductores han hecho posible la fabricación de circuitos integrados, lo que ha revolucionado totalmente la electrónica y la informática (por no hablar de nuestra vida) en las últimas tres décadas.

### Biomateriales

Los *biomateriales* se emplean en componentes implantados en el cuerpo humano para reemplazar partes enfermas o dañadas. Estos materiales no deben producir sustancias tóxicas y deben ser compatibles con los tejidos del cuerpo (es decir, no debe causar reacciones biológicas adversas). Todos los materiales anteriores (metales, cerámicas, polímeros, materiales compuestos y semiconductores) se pueden usar como biomateriales.

### Materiales Inteligentes

Los *materiales inteligentes* son un nuevo grupo de materiales técnicos que se están desarrollando y van a tener una influencia significativa en muchas de nuestras tecnologías. El adjetivo *inteligente* hace referencia a que estos materiales son capaces de detectar cambios en su entorno y responder a estos cambios en modos predeterminados, emulando el comportamiento de organismos vivos. Además, este concepto *inteligente* se está extendiendo a sistemas más sofisticados que constan de combinaciones de materiales inteligentes y tradicionales.

Los componentes de un material inteligente (o sistema inteligente) incluyen algún tipo de sensor (que detecta una señal de entrada) y un actuador (que realiza una función de respuesta y de adaptación). Los actuadorcs pueden inducir cambios de forma, posición, frecuencia natural, o de características mecánicas en respuesta a cambios de temperatura, campos eléctricos y/o campos magnéticos.

Se utilizan habitualmente cuatro tipos de materiales en la elaboración de actuadores: aleaciones con memoria de forma, cerámicos piezoeléctricos, materiales magnetoestrictivos y fluidos clcctro/magnctorrcológicos. Las *aleaciones con memoria de forma* son metales que, después de haber sido deformado, vuelven a su forma original mediante una variación de temperatura (véase el apartado de Materiales de Importancia en la sección 12.9). Los *cerámicos piezoeléctricos* se expanden y contraen en respuesta a un campo eléctrico aplicado (o tensión). A la inversa, también generan un campo eléctrico cuando se alteran sus dimensiones (véase la Sección 19.25). El comportamiento de los materiales *magnetoestrictivos* es análogo a la de los piezoeléctricos, excepto en que son sensibles a los campos magnéticos. Por último, los *fluidos electrorreológicos* y *magnetoreológicos* son líquidos que experimentan cambios drásticos en la viscosidad frente a la acción de campos eléctricos y magnéticos, respectivamente.

Los dispositivos/materiales utilizados como sensores incluyen libras ópticas (Sección 22.14), materiales piezoeléctricos (incluidos algunos polímeros), y sistemas microelectromecánicos (MEMS, Sección 14.17).

Un ejemplo de sistema inteligente es el que se utiliza en helicópteros para reducir en la cabina el ruido aerodinámico creado por los alabes del rotor. La inserción de sensores piezoeléctricos permite el seguimiento de las tensiones y deformaciones en los álabes; las señales procedentes de estos sensores, alimentan un dispositivo de adaptación, controlado por ordenador, de cancelación de ruido.

## Nanomateriales

Una nueva clase de materiales que tienen propiedades fascinantes y que constituye una gran promesa tecnológica es la de los *nanomateriales,* que incluye a materiales de cualquiera de los cuatro tipos básicos, metales, cerámicas, polímeros o materiales compuestos. Sin embargo, a diferencia de los otros grupos de materiales, en este caso la distinción no se realiza en base a su composición química, sino más bien por su tamaño; el prefijo /?¿z/zo denota que las dimensiones de estas entidades estructurales son del orden de un nanómetro ($10^{9}$ m). Como regla general, presentan constituyentes de menos de 100 nanómetros (nm, equivalente al diámetro de aproximadamente 500 átomos).

Con anterioridad a la llegada de los nanomateriales, el procedimiento general utilizado por los científicos para comprender la química y la física de los materiales consistía en comenzar por el estudio de estructuras grandes y complejas para luego investigar los bloques fundamentales de estas estructuras, más pequeños y más simple. Este enfoque se denomina *ciencia de arriba a abajo.* Sin embargo, con el desarrollo de los microscopios de fuerza atómica (AFM, *Atomic Forcé Microscopy)* (Sección 6.12), que permiten la observación de átomos y moléculas individuales, ha sido posible diseñar y construir nuevas estructuras de constituyentes a nivel atómico (esto es, "materiales de diseño"). Esta capacidad de organizar átomos permite desarrollar propiedades mecánicas, eléctricas, magnéticas, y otras que no serían posibles de ningún otro modo, cambiando el enfoque tradicional por uno *de abajo hacia arriba,* y el estudio de las propiedades de estos materiales se denomina *nanotecnología.*[U)]

Algunas de las características físicas y químicas que presentan la materia pueden experimentar cambios drásticos cuando el tamaño de partícula se aproxima a las dimensiones atómicas. Por ejemplo, materiales que son opacos en el dominio macroscópico pueden llegar a ser transparente en nanoescala; algunos sólidos se convierten en líquidos, materiales químicamente estables se convierten en combustible y aisladores eléctricos se convierten en conductores. Además, las propiedades pueden depender del tamaño de la nanoescala en este dominio. Algunos de estos efectos tienen su origen en la mecánica cuántica, mientras que otros están relacionados *con fenómenos de superficie* (la proporción de átomos ubicados en lugares de la superficie de una partícula se incrementa drásticamente a medida que su tamaño disminuye).

Debido a estas propiedades únicas c inusuales, los nanomateriales están abriéndose paso en aplicaciones electrónicas, biomédicas, deportivas, producción de energía y otras aplicaciones industriales. Algunas de ellas se analizan en este texto, como por ejemplo:

- Convertidores catalíticos para automóviles (recuadro Contenidos Innovadores, Capítulo 6)
- Nanocarbonos-fullerenos, nanotubos de carbono y grafeno (Sección 14.17)
- Partículas de negro de carbón como refuerzo para neumáticos de automóviles (Sección 16.2)
- Nanocompuestos (Sección 16.16)
- Partículas magnéticas nanométricas que se utilizan para unidades de disco duro (Sección 21.11)
- Partículas magnéticas que almacenan datos en cintas magnéticas (Sección 21.11)

Una sugerencia legendaria y profética en cuanto a las posibilidades de los materiales de nanoingeniería la propuso Richard ynman en su conferencia de la Sociedad Americana de Física, en 1959 titulada *"There's Plenty of Room at the Bottom".*

Cada vez que se desarrolla un nuevo material se deben considerar las posibles interacciones o toxicidad para los seres vivos. Las nanopartículas pequeñas tienen una relación superficie-volumen excesivamente grande, lo que puede inducir elevada reactividad química. Aunque la seguridad de los nanomatcrialcs es relativamente inexplorada, existe la preocupación de que puedan ser absorbidos por el cuerpo a través de la piel, los pulmones y el tracto digestivo a tasas relativamente altas, y que algunos de estos materiales, si se hallan presentes en concentraciones suficientes, puedan plantear riesgos para la salud, tales como daños en el ADN o riesgos de desarrollar cáncer de pulmón.

## 1.6 NECESIDAD DE MATERIALES MODERNOS

A pesar del enorme progreso que se ha logrado en la disciplina de la ciencia c ingeniería de los materiales en los últimos años, siguen apareciendo retos tecnológicos que incluyen el desarrollo de materiales más sofisticados y especializados, así como la consideración de los impactos ambientales de la producción de materiales. Así pues, es apropiado hacer algunos comentarios en relación a estos temas con el fin de proporcionar una perspectiva completa.

La energía nuclear resulta prometedora, pero las soluciones a los numerosos problemas subyacentes involucran necesariamente a los materiales, tales como combustibles, estructuras de contención e instalaciones para la eliminación de los residuos radiactivos.

El transporte supone cantidades significativas de energía, de modo que la reducción del peso de los vehículos de transporte (automóviles, aviones, trenes, etc.), así como el aumento de las temperaturas de funcionamiento de los motores, mejorará la eficiencia del combustible. Nuevos materiales estructurales de alta resistencia y baja densidad están pendientes de desarrollo, así como materiales que tengan la capacidad de soportar mayores temperaturas, para su uso en componentes de motores.

Por otra parte, existe una necesidad manifiesta de encontrar nuevas fuentes de energía económicas para utilizar los recursos actuales de manera más eficiente. Los materiales, sin duda jugarán un papel importante en esta evolución. Por ejemplo, la conversión directa de la energía solar en energía eléctrica ya es conocida, pero las células solares emplean algunos materiales bastante complejos y costosos. Para asegurar una tecnología viable, deben desarrollarse materiales que sean altamente eficientes en este proceso de conversión pero mucho menos costosos.

La célula de combustible de hidrógeno es otra tecnología de conversión de energía muy atractiva y viable que tiene la ventaja de ser no contaminante. Actualmente se está implementando en baterías para dispositivos electrónicos y es una alternativa prometedora como fuente de energía para automóviles. Es necesario desarrollar nuevos materiales para pilas de combustible más eficientes y para mejores catalizadores relacionados con la producción de energía mediante celdas de hidrógeno.

Por otra parte, la calidad del medio ambiente depende de la capacidad para controlar la contaminación del aire y el agua. Las técnicas de control de la contaminación emplean materiales diversos. Además, es necesario mejorar procesos de procesado/refinado de materiales para evitar la contaminación ambiental y la afectación del paisaje por la extracción de materias primas. Además, en algunos procesos de fabricación de materiales, se producen sustancias tóxicas, y debe considerarse el impacto ecológico de su eliminación.

Muchos de los materiales que utilizamos son derivados de recursos no renovables, es decir, no susceptibles de ser regenerados. Entre ellos están la mayoría de los polímeros, cuya materia prima principal es el petróleo, y algunos metales. Estos recursos no renovables se están agotando poco a poco, lo que requiere (1) el descubrimiento de nuevas reservas, (2) el desarrollo de nuevos materiales con propiedades comparables pero con menos impacto ambiental adverso y (3) el aumento de los esfuerzos de reciclaje y el desarrollo de nuevos tecnologías de reciclaje. Como consecuencia, cada vez es más importante tener en cuenta el análisis del ciclo de vida en el proceso de producción, que contempla el proceso global de fabricación, así como el impacto ambiental y los factores ecológicos asociados a dicho material o componente.

Las funciones que se desempeñan desde la ciencia c ingeniería de materiales en relación con estos temas, así como otras cuestiones ambientales y sociales, se analizan con más detalle en el Capítulo 23.

## RESUMEN

**Ciencia e ingeniería de los materiales**

- Hay seis clasificaciones diferentes de propiedades de materiales que detenninan su aplicabilidad: propiedades mecánicas, eléctricas, térmicas, magnéticas, ópticas y químicas.
- Un aspecto clave de la ciencia de materiales es la investigación de las relaciones existentes entre la estructura y las propiedades de los materiales. Por estructura, nos referimos a la distribución de los constituyentes internos en los materiales. En términos de sus dimensiones, los elementos estructurales incluyen (de menor a mayor) los niveles subatómico, atómico, microscópico y macroscópico.
- En cuanto al diseño, producción y utilización de los materiales, hay cuatro elementos a considerar: procesamiento, estructura, propiedades y comportamiento en servicio. Para un material, el comportamiento en servicio depende de sus propiedades, que a su vez son una función de su o sus estructuras; además, las estructuras vienen determinadas por el procesado del material.
- En la selección de materiales hay tres criterios: las condiciones de servicio a las que estará expuesto el material, el deterioro de las propiedades del material durante su uso y el coste del componente fabricado.

**Clasificación de los materiales**

- Sobre la base de la composición química y de su estructura atómica, los materiales se clasifican en tres categorías generales: metales (elementos metálicos), cerámicos (compuestos de elementos metálicos y no metálicos) y polímeros (compuestos formados por carbono, hidrógeno y otros elementos no metálicos). Además de estas categorías tenemos los materiales compuestos, que se componen al menos de dos tipos de materiales diferentes.

**Materiales avanzados**

· Otra categoría a destacar es la de los materiales avanzados que se utilizan en aplicaciones de alta tecnología. Entre ellos se encuentran los semiconductores (que tienen conductividad eléctrica intermedia entre la de los conductores y la de los aislantes), los biomatcriales (que deben ser compatible con los tejidos del cuerpo), los materiales inteligentes (aquellos que reaccionan y responden a cambios en su entorno de manera predeterminada) y los nanomateriales (aquellos que tienen características estructurales del orden de nanómetros, algunos de los cuales pueden ser diseñados a nivel atómico o molecular).

## REFERENCIAS


Ashby, M. F. y D. R. II. Jones, *Engineering Materials /.- An Introduction to Their Properties. Applications, and Design.* 4th edition, Butterworth-Heinemann, Oxford, England, 2012.

Ashby, M. F. y D. R. H. Jones, *Engineering Materials 2: An Introduction to Microstructures and Processing,* 4th edition, Butterworth-Heinemann, Oxford. England. 2012.

Ashby, M. F., H. Shercliffy D. Cebon, *Materials Engineering, Science, Processing and Design.* Butterworth-Heinemann, Oxford. England, 2007.

Askeland. D. R., P. P. Fulay y W. J. Wright, *The Science and Engineering of Materials,* 6th edition, Ccngagc Learning, Stamford, CT, 2011.

Baillie. C. y L. Vanasupa, *Navigating the Materials World.* Academic Press, San Diego, CA, 2003.

Douglas, E. P., *Introduction to Materials Science and Engineering: A Guided Inquiry»,* Pearson Education, Upper Saddle River, NJ, 2014.

Fischer, T., *Materials Science for Engineering Students,* Academic Press, San Diego, CA, 2009.

Jacobs, J. A. y T. F. Kilduff, *Engineering Materials Technology,* 5th edition, Prentice Hall PTR, Paramus, NJ, 2005.

McMahon, C. J., Jr., *Structural Materials,* Mcrion Books, Philadelphia, PA, 2004.

Murray, G. T., C. V. White y W. Weise, *Introduction to Engineering Materials,* 2nd edition, CRC Press, Boca Raton, FL, 2007.

Schaffer, J. R, A. Saxena, S. D. Antolovich, T. H. Sanders, Jr. y S. B. Warner, *The Science and Design of Engineering Materials,* 2nd edition, McGraw-Hill. New York. NY. 1999.

Shackelford, J. F., *Introduction to Materials Science for Engineers.* 7th edition, Prentice Hall PTR, Paramus, NJ, 2009.

Smith, W. F. y J. Hashemi, *Foundations of Materials Science and Engineering,* 5th edition, McGraw-Hill. New York, NY, 2010.

Van Vlack, L. H., *Elements of Materials Science and Engineering,* 6th edition, Addison-Wesley Longman, Boston, MA, 1989.

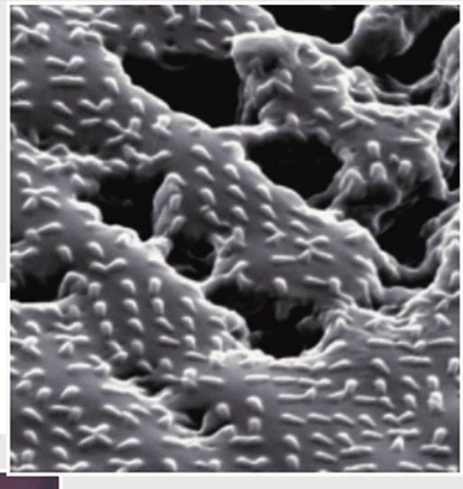
While, M. A., *Physical Properties of Materials,* 2nd edition, CRC Press, Boca Raton, FL, 2012.

## CUESTIONES Y PROBLEMAS

1.1 Seleccionar uno o más de los siguientes elementos o dispositivos modernos y llevar a cabo una búsqueda en Internet con el fin de determinar qué material o materiales específicos se considerarían y qué propiedades específicas de esos materiales permiten que el elemento o dispositivo funcione correctamente. Por último, escribir un breve informe sobre los datos hallados.

Teléfono celular o móvil/baterías de cámaras digitales
Pantallas de teléfonos celulares o móviles
Células solares
Palas de acrogcncradorcs
Pilas de combustible
Bloques de motor del automóvil (que no sean de fundición de hierro).
Carrocerías de automóviles (exceptuando las aleaciones de acero)
Espejos de un telescopio espacial
Chalecos antibalas militares
Equipamiento deportivo
Balones de fútbol
Pelotas de básquet
Bastones de esquí
Botas de esquí
Tablas de snowboard
Tablas de surf
Palos de golf
Pelotas de golf
Kayaks
Cuadros ligeros de bicicleta

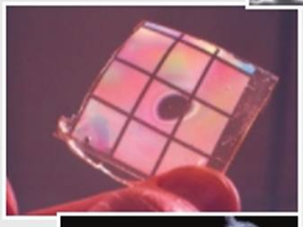
# Capítulo 2 Estructura atómica y enlaces interatómicos



urp, Robert Langer,

o

Cor
and



Robert Langer, and Alex Galakatos

Paul D. Stewart/Science Source

ILa fotografía de la parte inferior de la página es de un reptil tropical inofensivo llamado gecko, un animal extraordinario y fascinante.

Los geckos tienen los pies muy pegajosos (se muestra uno en la tercera fotografía) que se aferran a prácticamente cualquier superficie. Esta característica les permite correr rápidamente por paredes verticales y a lo largo de la parte inferior de superficies horizontales. De hecho, un gecko puede soportar su masa corporal ¡con un solo dedo! El secreto de esta notable capacidad es la presencia de una cantidad extremadamente grande de pelos microscópicos en cada una de las almohadillas de sus pies. Cuando estos pelos entran en contacto con una superficie, se establecen débiles fuerzas de atracción (enlaces Van der Waals) entre las moléculas de dichos pelos y la estructura atómica de la superficie a la que se adhiere. El hecho de que estos pelos sean tan pequeños y tan numerosos explica por qué los geckos se sujetan con tanta fuerza a las superficies. Para liberarse de su agarre, el gecko simplemente relaja los dedos de los pies y los pelos se distancian de la superficie.

Gracias al conocimiento de este mecanismo de adhesión, los científicos han desarrollado varios adhesivos sintéticos ultrarresistentes, uno de los cuales es una cinta adhesiva (que se muestra en la segunda fotografía) especialmente prometedora en procedimientos quirúrgicos para reemplazar suturas y grapas en el cierre de heridas e incisiones. Este material conserva su naturaleza adhesiva en ambientes húmedos, es biodegradable y no libera sustancias tóxicas a medida que se disuelve durante el proceso de curación. Las características microscópicas de esta cinta adhesiva se muestran en la fotografía superior.

Barbara Peacock/Photodisc/Getty Images, Inc.

## ¿POR QUÉ ESTUDIAR *Estructura atómica y enlaces interatómicos?*

Una razón importante sería para tener una comprensión de la unión interatómica en sólidos, ya que en algunos casos el tipo de enlace permite explicar las propiedades de un material. Por ejemplo, consideremos el hecho de que el carbono puede existir tanto como grafito y como diamante. Mientras que el grafito es relativamente blando y tiene consistencia "grasienta", el diamante es uno de los materiales más duros. Además, las propiedades eléctricas del diamante y del grafito son diferentes: el diamante es un mal conductor de la electricidad mientras que el grafito es razonablemente un buen conductor. Estas disparidades en las propiedades son directamente atribuibles a un tipo de unión interatómica que se encuentra en el grafito pero que no existe en el diamante (véase Sección 4.12).

**Objetivos de aprendizaje**

Después de estudiar este capítulo, se debería poder hacer lo siguiente:

1. Conocer los dos modelos atómicos citados e indicar las diferencias entre ellos.
2. Describir el principio de la mecánica cuántica referente a las energías electrónicas.
3. (a) Trazar esquemáticamente las energías atractiva, repulsiva y neta respecto a la separación interatómica de dos átomos o iones.
   (b) Establecer relaciones entre la separación de equilibrio y la energía de unión.
4. (a) Describir brevemente los enlaces iónico, covalente, metálico, enlace de hidrógeno y enlace Van der Waals.
   (b) Indicar qué materiales presentan cada tipo de unión.

## 2.1 INTRODUCIÓN

Algunas de las propiedades más importantes de los materiales sólidos dependen de la distribución geométrica de sus átomos, así como las interacciones que existen entre los átomos o moléculas constituyentes. A modo de preparación para temas posteriores, se consideran varios conceptos fundamentales: estructura atómica, configuraciones electrónicas de los átomos de la tabla periódica y los diversos tipos de enlaces primarios y secundarios, en tanto que mantienen unidos a los átomos que componen un sólido. Estos temas son tratados brevemente, bajo la suposición de que algunos de los materiales, en este punto, resultan familiares.

# Estructura atómica

## 2.2 CONCEPTOS FUNDAMENTALES

Cada átomo está formado por un pequeño núcleo compuesto de protones y neutrones y está rodeado de electrones en movimiento.[1] Tanto electrones como protones están cargados eléctricamente y la magnitud de su carga es $1{,}602 \times 10^{-19}$ C, que es de signo negativo para los electrones y positivo para los protones; los neutrones son eléctricamente neutros. Los tamaños de estas partículas subatómicas son extremadamente pequeñas; así, protones y neutrones tienen aproximadamente la misma masa, $1{,}67 \times 10^{-27}$ kg, significativamente mayor que la de un electrón, $9{,}11 \times 10^{-31}$ kg.

Cada elemento químico se caracteriza por el número de protones de su núcleo, co-
número atómico (Z) nocido como número atómico (Z).[2] Para un átomo eléctricamente neutro o completo, el número atómico es igual al número de electrones. Este número atómico varía, en unidades enteras, de 1 a 92 desde el hidrógeno hasta el uranio (el de mayor número atómico de los elementos de origen natural).

La *masa atómica (A)* de un átomo específico puede ser expresada como la suma de las masas de protones y neutrones del núcleo. Aunque el número de protones es el mismo para

[1] Los protones, neutrones y electrones se componen de otras partículas subatómicas, como quarks, neutrinos y bosones. Sin embargo, esta discusión sólo hace referencia a protones, neutrones y electrones.

[2] Los términos que aparecen en negrita se definen en el Glosario, tras el Apéndice E.

isótopo
peso atómico
unidad de masa atómica (urna)

todos los átomos de un elemento dado, el número de neutrones (TV) puede ser variable. Así algunos átomos de determinados elementos tienen dos o más masas atómicas diferentes, que se denominan isótopos. El peso atómico (/1) de un elemento corresponde a la media ponderada de las masas atómicas de los isótopos[3] existentes en su estado natural. La unidad masa atómica (urna) puede ser usada para calcular el peso atómico. Se establece una escala en la cual 1 urna se define como 1/12 de la masa atómica del isótopo más común de carbono, carbono 12 ($^{12}C$) (*A* = 12,00000). Dentro de este esquema, las masas de los protones y los neutrones son un poco mayores que la unidad y

$$A = Z + N \tag{2.1}$$

mol

El peso atómico de un elemento, o el peso molecular de un compuesto, se puede especificar sobre la base de urna por átomo (o molécula) o masa por mol de material. En un mol de una sustancia, hay 6,022 x $10^{23}$ átomos o moléculas (número de Avogadro). Estos dos esquemas de peso atómico se relacionan mediante la siguiente ecuación:

1 uma/átomo (o molécula) = 1 g/mol

Así. por ejemplo, el peso atómico del hierro es de 55,85 uma/átomo, o de 55,85 g/mol. En ocasiones resulta conveniente el uso de uma/átomo o urna molécula, aunque en otras ocasiones se prefiere más la cantidad de gramos (o kilogramos) por mol de sustancia. Este último modelo es el que se utilizará en este texto.

## PROBLEMA RESUELTO 2.1

### Cálculo del peso atómico medio para el cerio

El cerio tiene cuatro isótopos naturales: 0,185% de $^{136}Ce$, con un peso atómico de 135,907 urna; 0,251% de $^{138}Ce$, con un peso atómico de 137,906 urna; 88,450% de $^{140}Ce$, con un peso atómico de 139,905 urna, y 11,114% de $^{142}Ce$, con un peso atómico de 141,909 urna. Calcular el peso atómico medio del Ce.

### *Solución*

El peso atómico medio de un elemento hipotético M, $A_M$, se calcula mediante la suma de las fracciones correspondientes a los pesos atómicos de todos sus isótopos; es decir,

$$Ai = A, \tag{2-2}$$

En esta expresión, $f_M$ es la fracción de cada isótopo *i* para el elemento M (es decir, el porcentaje en que se encuentra presente dividido entre 100), multiplicado por el peso atómico del isótopo correspondiente.

Para el cerio, la ecuación 2.2 toma la forma siguiente:

$$Ce = f_{136}Ce \cdot A_{136}Ce + f_{138}Ce \cdot A_{138}Ce + f_{140}Ce \cdot A_{140}Ce + f_{142}Ce \cdot A_{142}Ce$$

Los valores proporcionados en el enunciado del problema conducen a

$$A_{ce} = \left(\frac{0{,}185\%}{100}\right)(135{,}907 \text{ urna}) + \left(\frac{0{,}251\%}{100}\right)(137{,}906 \text{ urna})$$

$$+ \left(\frac{88{,}450\%}{100}\right)(139{,}905 \text{ urna}) + \left(\frac{11{,}114\%}{100}\right)(141{,}909 \text{ urna})$$

$$= (0{,}00185)(135{,}907 \text{ urna}) + (0{,}0025!)(137{,}906 \text{ urna}) + (0{,}8845)(139{,}905 \text{ urna})$$

$$+ (0{,}11114)(141{,}909 \text{ urna})$$

$$= 140{,}115 \text{ urna}$$

’ El término *masa atómica* es realmente más exacto que *peso atómico* en la medida en que, en este contexto, se trata de masas y no de pesos. Sin embargo, peso atómico es, por convención, la terminología preferida y se utiliza en todo este libro. Se ha de considerar, pues, que *no* es necesario dividir el peso molecular por la constante gravitaloria.

*Autoevaluación 2.1* ¿Por qué los pesos atómicos de los elementos generalmente no son números enteros? Citar dos motivos.

(Respuesta en www.reverte.com microsites callisterle).

## 2.3 LOS ELECTRONES EN LOS ÁTOMOS

### Modelos atómicos

**mecánica cuántica**

Durante la última parte del siglo xix se observó que muchos fenómenos de los materiales sólidos no podían explicarse en términos de la mecánica clásica. Así, se estableció un conjunto de principios y leyes que rigen los sistemas de números atómicos y entidades subatómicas que llegaron a ser conocidos como los principios de la mecánica cuántica. La comprensión del comportamiento de los electrones en los átomos de sólidos cristalinos implica necesariamente el conocimiento de los conceptos de la mecánica cuántica. Sin embargo, una exploración detallada de estos principios queda más allá del alcance de este texto, por lo que sólo se considera un tratamiento muy superficial y simplificado.

**modelo atómico de Bohr**

Una consecuencia de los principios de la mecánica cuántica fue el establecimiento del modelo atómico de Bohr, en el que se supone que los electrones giran alrededor del núcleo atómico en orbitales discretos y en el que se postula que la posición de cualquier electrón en particular está más o menos bien definida en términos de su orbital. Este modelo atómico se representa en la Figura 2.1.

Otro importante principio de la mecánica cuántica estipula que las energías de los electrones están *cuantificadas,* es decir, los electrones sólo pueden tener valores específicos de energía. Un electrón puede cambiar de energía, pero al hacerlo, deberá realizar un salto cuántico, ya sea a una energía superior permitida (con absorción de energía) o a una energía más baja (con emisión de energía). A menudo, es conveniente pensar que estas energías permitidas al electrón están asociadas con *niveles* o *estados energéticos.* Estos estados no varían de forma continua con la energía, es decir, los estados energéticos adyacentes están separados por energías finitas. Así, por ejemplo, los estados permitidos para el átomo de hidrógeno de Bohr están representados en la Figura 2.2u. Estas energías son negativas, ya que el valor de referencia cero corresponde al electrón libre. Por supuesto, el único electrón asociado con el átomo de hidrógeno llena él sólo uno de estos estados.

Así, el modelo de Bohr representa un primer intento de describir los electrones de un átomo en términos de posición (orbitales electrónicos) y de energía (niveles de energía cuantificados).

**modelo de la mecánica ondulatoria**

El modelo atómico de Bohr presentaba algunas limitaciones significativas debido a su incapacidad para explicar algunos fenómenos que involucran a los electrones. La solución apareció con el modelo de la mecánica ondulatoria, donde se considera que el electrón presenta la dualidad onda-corpúsculo. Con este modelo, un electrón ya no se trata como una panícula que se mueve en un orbital discreto, sino que más bien la posición del mismo se asocia a la probabilidad de encontrarlo en una zona alrededor del núcleo. En otras palabras,

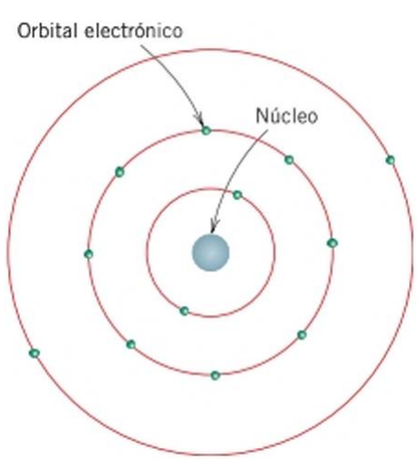



Figura 2.1 Representación esquemática del átomo de Bohr.

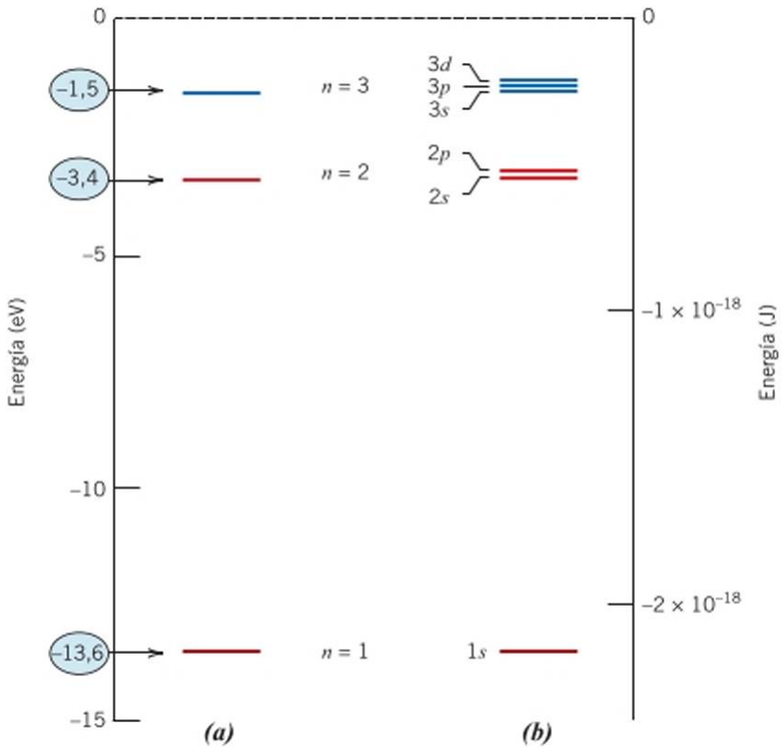



Figura 2.2 *(a)* Los tres primeros estados energéticos de los electrones para el átomo de hidrógeno de Bohr. *(b)* Estados energéticos para los tres primeros niveles de los electrones según el modelo mecánico-ondulatorio del átomo de hidrógeno. (Adaptado de W. G. Moffatt, G. W. Pearsall, y J. Wulff *The Structure and Properties ()[Materials,* Vol. I. *Structure,* p. 10. Copyright © 1964 by John Wiley & Sons, New York.)

la posición se describe mediante una distribución de probabilidades o nube de electrones. La Figura 2.3 compara el modelo de Bohr con el modelo de la mecánica ondulatoria para el átomo de hidrógeno. Ambos modelos se considerarán en todo este texto y la elección de uno u otro dependerá en cada momento de qué modelo permita la explicación más simple.

## Números cuánticos

número cuántico

En la mecánica ondulatoria, cada electrón de un átomo se identifica con cuatro parámetros denominados números cuánticos. El tamaño, la forma y la orientación espacial de la densidad de probabilidad de un electrón (u *orbital)* se especifican por tres de estos números cuánticos. Así, los niveles de energía de Bohr se separan en subniveles de electrones e indican el número de estados de cada subnivel. El nivel de energía se indica mediante el *número cuántico principal (n),* que es un número entero y positivo. En ocasiones, estos niveles son también denominados con letras mayúsculas *(K, L, M, N, O,* y así sucesivamente) que corresponden.

Tabla 2.1 Relaciones entre los números cuánticos *n, [ ni¡* y el número de orbitales y electrones

| Valor de *n* | Valor de / | Valor de *ni!* | Subnivel | Número de orbitales | Número de electrones |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 0 | 0 | 15 | 1 | 2 |
| ר | 0 | 0 | 25 | 1 | 2 |
| | 1 | -1,0,+1 | | 3 | 6 |
| | 0 | 0 | 351 | | 2 |
| 3 | 1 | -1,0,+1 | 3/? | 3 | 6 |
| | 2 | -2,-1, 0,+1,+2 | 36/ | 5 | 10 |
| | 0 | 0 | 451 | | 2 |
| 4 | 1 | -1,0,+1 | 4/7 | 3 | 6 |
| | 2 | -2,-1, 0,+1,+2 | 46/ | 5 | 10 |
| | 3 | -3, -2,-1,0,+1,4-2, +3 | 4/ | 7 | 14 |

Fuente: De J. E. Brady y F. Scnesc, *Chemistry: Matter and Its Changes,* 4’ edición. Reimpresión autorizada por John Wilcy & Sons, Inc.

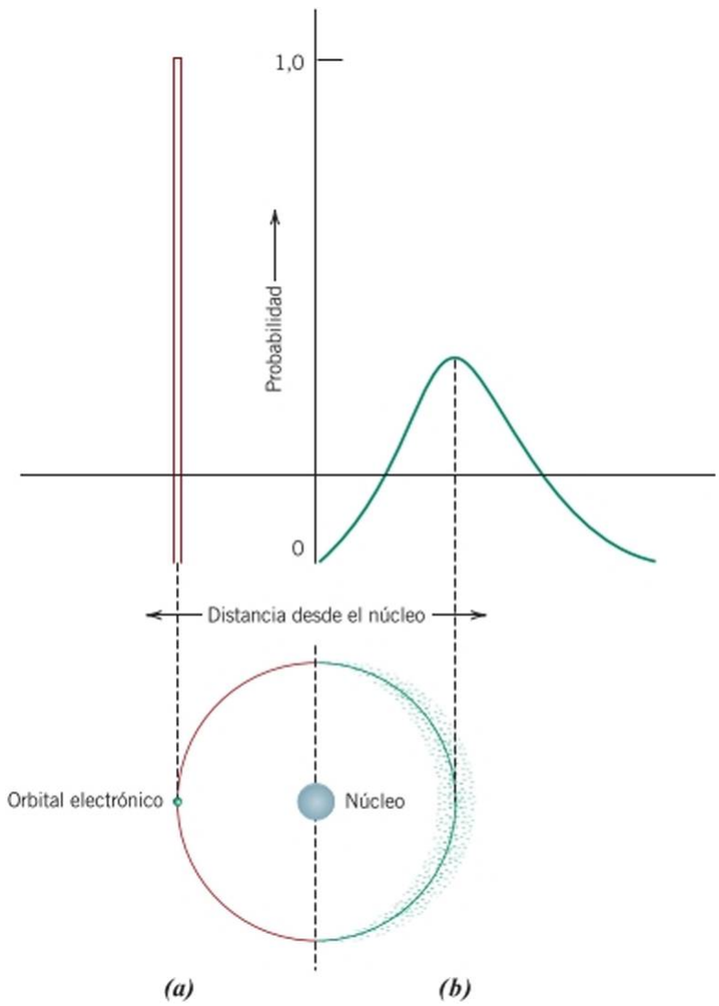



Figura 2.3 Comparación del modelo atómico de Bohr y del modelo de la mecánica ondulatoria en términos de distribución electrónica (Adaptado de Z. D. Jastrzebski, *The Nature and Properties of Engineering Materials.,* 3ª edición, p. 4. Copyright © 1987 by John Wiley & Sons, New York. Reimpresión autorizada por John Wiley & Sons, Inc.)

respectivamente, a valores de $n$ = 1,2, 3, 4, 5, etc., como se indica en la Tabla 2.1. Hay que observar que este número cuántico y, sólo éste, también está asociado al modelo de Bohr y se relaciona con el tamaño del orbital electrónico (o con su distancia media desde el núcleo).

El segundo número cuántico, / (o azimutal) designa el subnivel de un orbital atómico. Los valores de / están restringidos por la magnitud de $n$ y pueden tomar valores enteros que van de /= 0 a /= *(n* - 1). Cada subnivcl se denota mediante una letra minúscula *(s,p, d* o /) relacionados con los valores de / como sigue:

| Valor de / | Letra designada |
|---|---|
| 0 | 5 |
| 1 | *P* |
| 2 | *d* |
| 3 | *f* |

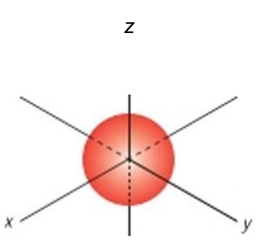
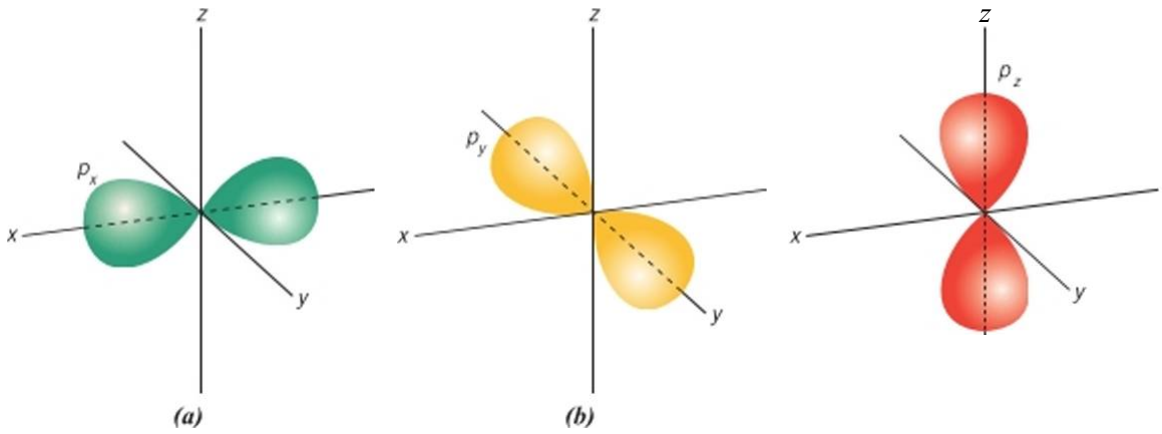



Figura 2.4 Forma esférica de un orbital electrónico *s.*

Además, las formas de los orbitales electrónicos dependen del valor de /. Así, los orbitales *s* son esféricos y centrados en el núcleo (Figura 2.4), mientras que hay tres orbitales de un subnivel *p* que tienen, cada uno de ellos, una superficie nodal en forma de una pesa de gimnasia (Figura 2.5). Los ejes de estos tres orbitales son perpendiculares entre sí como los de un sistema de coordenadas ,v-y-z; por tanto, se pueden etiquetar como orbitales $p_x$, *p.* (véase Figura 2.5). Las configuraciones orbitales para los subniveles *d* son más complejas y no se comentan en este texto.

Figura 2.5
Orientaciones y formas de los orbitales electrónicos *(a)* $p_x$, *(b)*$p_y$ y *(c)*$p_z$.




El número de orbitales electrónicos para cada subnivel viene determinado por un tercer número cuántico (o magnético), que puede tomar valores enteros entre -/ y + /, incluido el valor 0. Cuando / = 0, *m!* sólo puede tener el valor 0, y corresponde a un subnivel *s,* que puede tener un solo orbital. Por otro lado, para / = 1, $m_¡$ puede tomar los valores -1, 0 y +1, de modo que son posibles tres orbitales *p.* Asimismo, se puede demostrar que los subniveles *d* pueden tener cinco orbitales y que los subniveles /'pueden tener siete. En ausencia de un campo magnético externo, todos los orbitales, dentro de cada subnivel, son idénticos en energía. Sin embargo, cuando se aplica un campo magnético, los subniveles se dividen y cada orbital presenta un valor de energía ligeramente diferente. En la Tabla 2.1 se presenta un resumen de los valores y relaciones entre los valores de /?, /, y los números cuánticos *m!.*

Existe un momento de giro, o *momento de espín (spin),* asociado a cada electrón, que puede estar orientado hacia arriba o hacia abajo. El número cuántico que especifica este momento de espín es el número, $m_x$, que puede tener dos valores: + 1/2 (espín hacia arriba) y -1/2 (espín hacia abajo).

Así, el modelo de Bohr se perfeccionó mediante la mecánica ondulatoria, al introducir tres nuevos números cuánticos, dando lugar a subniveles de electrones dentro de cada nivel energético. En las Figuras *2.2a* y 2.2Z? se comparan estos dos modelos para el átomo de hidrógeno.

En la Figura 2.6 se muestra un diagrama completo de niveles de energía para los diversos niveles y subniveles considerando el modelo de la mecánica ondulatoria. Varias características del diagrama son dignas de mención. Así, en primer lugar, cuanto menor es el número cuántico principal, menor es el nivel de energía, de modo que la energía de un estado ls es menor que la de un estado 2.v, que a su vez es menor que la de los 3s. En segundo lugar, dentro de cada nivel, la energía de un subnivel aumenta con el valor del

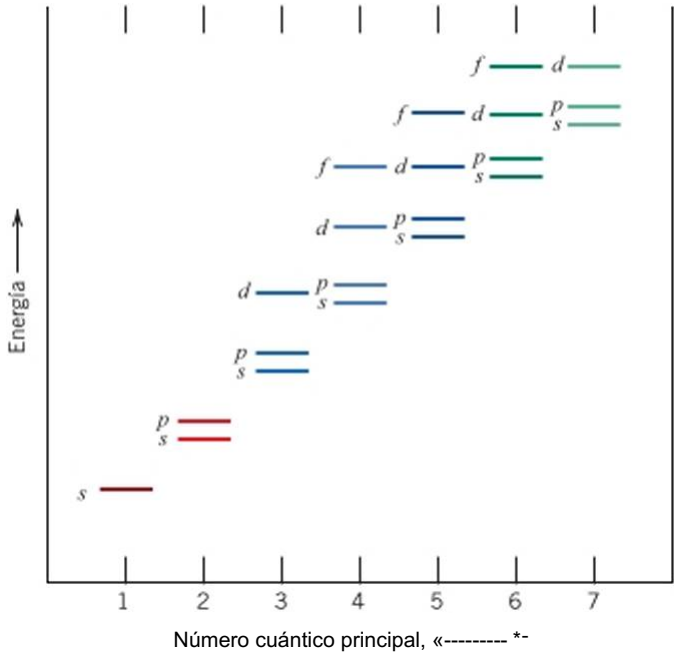



Figura 2.6 Representación esquemática de las energías relativas de los electrones para diversos niveles y subniveles. (De K. M. Ralls, T. H. Courtney y J. Wulff, *Introduction to Materials Science and Engineering,* p. 22. Copyright © 1976 por John Wiley & Sons, New York. Reimpresión autorizada de John Wiley & Sons, Inc.).

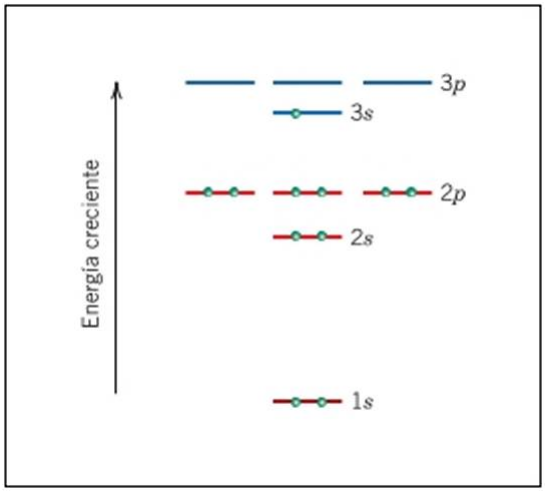



Figura 2.7 Representación esquemática del llenado de los estados energéticos inferiores, completos c incompletos, para el átomo de sodio.

número cuántico /. Por ejemplo, la energía de un estado 3<7 es mayor que la de un 3p, que es mayor que 3.$-. Finalmente, los valores de energía correspondientes a un estado de un nivel pueden superponerse a los valores correspondientes a estados de los niveles energéticos; esto ocurre especialmente en los estados *d y f* los que, por ejemplo, la energía de un estado *Id* es generalmente mayor que la de un 45.

## Configuraciones electrónicas

**estado electrónico**

**principio de exclusión de Pauli**

La discusión anterior se ha centrado principalmente en los estados electrónicos: los valores de energía permitidos para los electrones. Para determinar la manera en que se llenan estos estados con electrones se utiliza el principio de exclusión de Paul¡, otro concepto de mecánica cuántica, que estipula que cada estado electrónico no puede contener más de dos electrones que deben tener espines opuestos. Por tanto, los niveles 5, *p. d.f* y sus subniveles acogen, respectivamente, un total de 2, 6, 10 y 14 electrones; en la columna de la derecha de la Tabla 2.1 se indica el número máximo de electrones que pueden ocupar cada orbital para los primeros cuatro niveles.

No obstante, no todos los estados posibles de un átomo están llenos de electrones, de modo que, en la mayoría de los átomos, los electrones llenan los estados de menor energía de los niveles y subniveles electrónicos, con dos electrones, de espín opuesto, por estado. La estructura energética del átomo de sodio se representa esquemáticamente en la Figura 2.7. Cuando todos los electrones ocupan las energías más bajas posibles, de acuerdo con las restricciones anteriores, se dice que un átomo está en su estado fundamental. Sin embargo, son posibles transiciones de electrones a estados energéticos más altos, como se explicará en los Capítulos 19 y 22. La configuración electrónica o estructura de un átomo representa la manera en que están ocupados estos estados. En la notación convencional, el número de electrones en cada subnivel se indica mediante un superíndice después de la indicación del subnivel. Por ejemplo, las configuraciones electrónicas para hidrógeno, helio y sodio son, respectivamente, $15^1$, $I5^2$ y $\backslash s^2 2s^2 2p^6 3s^l$. Algunas configuraciones electrónicas para los elementos más comunes se presentan en la Tabla 2.2.

**estado fundamental**

**configuración electrónica**

**electrón de valencia**

Conviene hacer algunas consideraciones sobre estas configuraciones electrónicas: en primer lugar, los electrones de valencia son los que ocupan los niveles más externos; estos electrones son extremadamente importantes; puesto que, como se verá más adelante, participan en la unión entre átomos para formar agregados atómicos y moleculares. Además, muchas propiedades físicas y químicas de los sólidos se basan en estos electrones de valencia.

En segundo lugar, algunos átomos presentan lo que se denomina *configuraciones electrónicas estables,* es decir, que presentan los estados de los niveles más extemos o de los electrones de valencia completamente llenos. Normalmente, esta situación de total ocupación de orbitales 5 y *p* implica la presencia de 8 electrones en el nivel más externo, como sería el caso de neón, argón, kriptón y, como excepción, en el helio (con sólo dos electrones l.v). Estos elementos (Ne, Ar, Kr y He) son conocidos como gases inertes o nobles, en tanto que, prácticamente, son no reactivos químicamente. Algunos átomos de elementos, que

Tabla 2.2

Configuración eleetrónica de algunos elementos comunes″

| Elemento | Símbolo | Número atómico | Configuración electrónica |
|---|---|---|---|
| Hidrógeno | H | 1 | l.v¹ |
| Helio | He | 2 | Is² |
| Litio | Li | 3 | 15²2ɹ¹ |
| Berilio | Be | 4 | l.v²2s² |
| Boro | B | 5 | ls²2s²2p¹ |
| Carbono | C | 6 | U²2s²2p² |
| Nitrógeno | N | 7 | l.v²2s·²2// |
| Oxigeno | O | 8 | l?2s²2p⁴ |
| Flúor | F | 9 | ls²2s²2p⁵ |
| Neón | Ne | 10 | Lv²2s·²2// |
| Sodio | Na | 11 | l.v²2.v²2p⁶3.v¹ |
| Magnesio | Mg | 12 | ls²2s²2p⁶3s² |
| Aluminio | Al | 13 | Lv²2s·²2//3.s'²3/9′ |
| Silicio | Si | 14 | l.s~2s⁶3</²2′.v²3p; |
| Fósforo | P | 15 | l.v²2v²2p⁶3.y²3/?³ |
| Azufre | S | 16 | ls²2s²2p⁶3?3p⁴ |
| Cloro | Cl | 17 | lí²2s²2p⁶3i²3p⁵ |
| Argón | Ar | 18 | l.¿2s²2p⁶3.v²3p⁶ |
| Potasio | K | 19 | I?2ó-²2p⁶3?3p45″¹ |
| Calcio | Ca | 20 | lí²2s²2p⁶3?3p⁶4? |
| Escandio | Se | 21 | 1.V²2S-²2/?⁶3.V²3/?⁶3í/'4.V² |
| Titanio | Ti | 22 | l?2ó-²2p⁶35²3p²4/>3″s² |
| Vanadio | V | 23 | Ií²2s²2p⁶3i²3p⁶3i/³4i² |
| Cromo | Cr | 24 | 1 .V²2S-²2/?⁶3.V²3/?¹S3í/⁵4.V¹ |
| Manganeso | Mn | 25 | l?2ó~2p⁶3?3p⁶3í/⁵4s² |
| Hierro | Fe | 26 | 1 í²2s²2p⁶3i²3p⁶3i/⁶4i² |
| Cobalto | Co | 27 | l?2s²2/3?3//3<W |
| Níquel | Ni | 28 | l.v²Zv²2//'3.v²3p3''í/<4.s■² |
| Cobre | Cu | 29 | ls²2s²2p⁶3s²3/>⁶3</l⁰4? |
| Zinc | Zn | 30 | lj²2s²2p⁶3s²3/3dl⁰4? |
| Galio | Ga | 31 | I.V²Zv²2//'3.v²3//'3í/ı<·4.v:4// |
| Germanio | Ge | 32 | I í²2s²2p⁶3i²3p⁶3rfl⁰4i²4p² |
| Arsénico | As | 33 | 1 .¿2s²2p⁶3.¿3p⁶3¡/l⁰4.¿4,r' |
| Sclcnio | Se | 34 | l.v²2y²2//'3.v:3//'3</l⁰4.v:4/>⁴ |
| Bromo | Br | 35 | 15²2s²2p⁶35²3p⁶3i/l⁰4i²4p⁵ |
| Kriptón | Kr | 36 | v²2v²2/?⁶3.v²3//3<⁄¹ °4.V²4. 1//″ |

"Cuando algunos elementos presentan enlaces covalentes, se adoptan configuraciones híbridas *sp*. Esto es especialmente importante para C, Si y Ge.

tienen niveles de valencia sin llenar, adoptan configuraciones electrónicas estables a través de ganancias o pérdidas de electrones ionizándose o compartiendo electrones con otros átomos. Esta es la base de algunas reacciones químicas y también de la unión atómica en sólidos, como se explica en la Sección 2.6.

*Autoevatuación 2.2* Asignar configuraciones electrónicas a los iones $Fe^{3*}$ y $S^{2}$ .

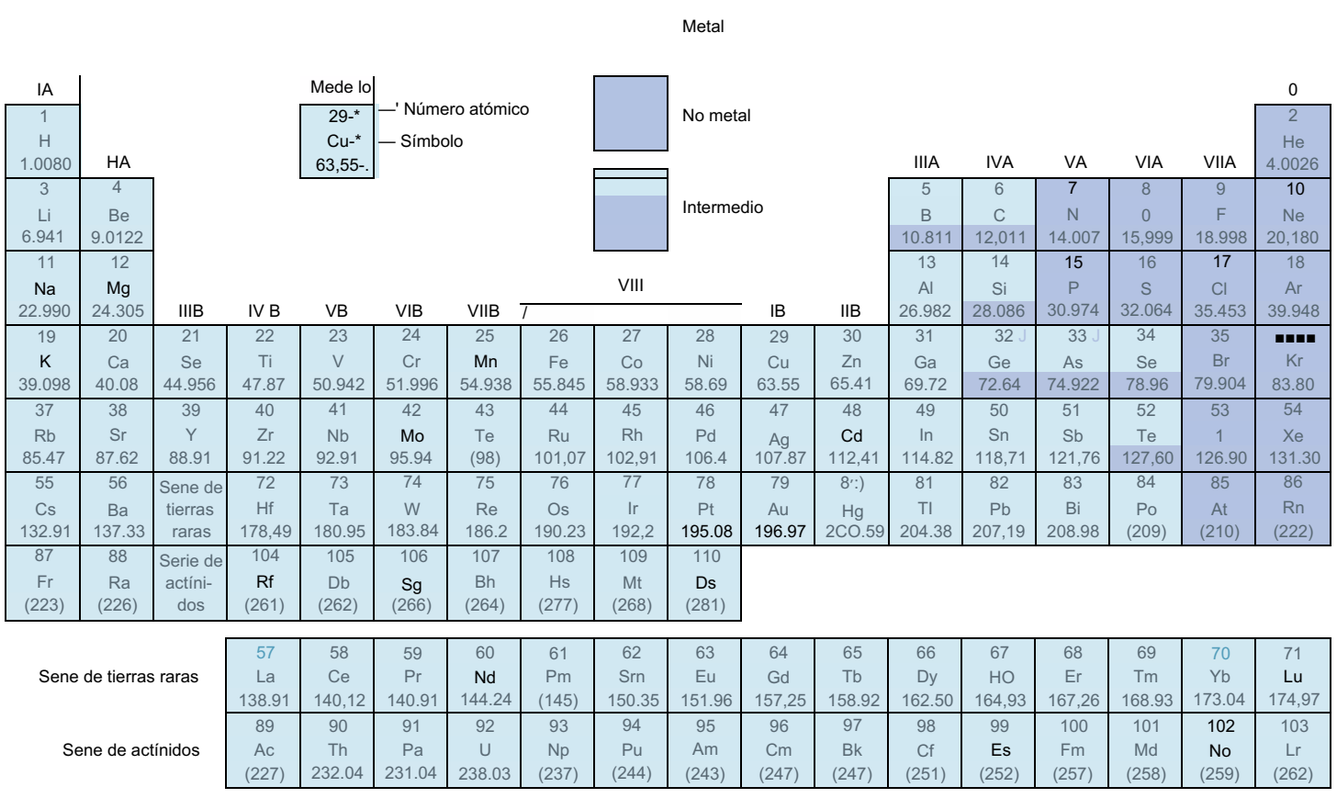
(Respuesta en www.rcvcrtc.com/micrositcs/callistcr2c).

## 2.4 LA TABLA PERIÓDICA

tabla periódica

Todos los elementos han sido clasificados en la tabla periódica (Figura 2.8) de acuerdo con la configuración electrónica. Los elementos están situados, con número atómico creciente, en siete filas horizontales llamadas *períodos.* La disposición es tal que todos los elementos dispuestos en una misma columna, o grupo, tienen estructuras electrónicas de valencia similares, así como propiedades químicas y físicas también similares. Estas propiedades cambian gradualmente, con el desplazamiento horizontal a través de cada período y verticalmente hacia abajo en cada columna.

Los elementos posicionados en el Grupo O, que son los del grupo de la derecha de la tabla, son los gases inertes, que tienen niveles electrónicos llenos y configuraciones electrónicas estables. A los elementos de los Grupos VIIA y VIA les faltan uno o dos electrones para poder adoptar una configuración completa. Los elementos del grupo VIIA se denominan *halógenos.* Los metales alcalinos y los alcalinotérrcos (Li, Na, K, Be, Mg, Ca, etc.) han sido etiquetados como Grupos IA y HA, teniendo, respectivamente, uno y dos electrones en exceso de las estructuras estables más próximas. Los elementos en los tres períodos largos, Grupos IIIB a través de IIB, se denominan *metales de transición* y son átomos que han llenado parcialmente de electrones sus estados electrónicos *d,* conteniendo, en algunos




| | IA | HA | | | | | | | | | | | IIIA | IVA | VA | VIA | VIIA | 0 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1 H 1.0080 | | | | | | | | | | | | | | | | | 2 He 4.0026 |
| | 3 Li 6.941 | 4 Be 9.0122 | | | | | | | | | | | 5 B 10.811 | 6 C 12,011 | 7 N 14.007 | 8 0 15,999 | 9 F 18.998 | 10 Ne 20,180 |
| | 11 Na 22.990 | 12 Mg 24.305 | IIIB | IV B | VB | VIB | VIIB | | VIII | | IB | IIB | 13 Al 26.982 | 14 Si 28.086 | 15 P 30.974 | 16 S 32.064 | 17 Cl 35.453 | 18 Ar 39.948 |
| | 19 K 39.098 | 20 Ca 40.08 | 21 Se 44.956 | 22 Ti 47.87 | 23 V 50.942 | 24 Cr 51.996 | 25 Mn 54.938 | 26 Fe 55.845 | 27 Co 58.933 | 28 Ni 58.69 | 29 Cu 63.55 | 30 Zn 65.41 | 31 Ga 69.72 | 32 Ge 72.64 | 33 As 74.922 | 34 Se 78.96 | 35 Br 79.904 | ■■■■ Kr 83.80 |
| | 37 Rb 85.47 | 38 Sr 87.62 | 39 Y 88.91 | 40 Zr 91.22 | 41 Nb 92.91 | 42 Mo 95.94 | 43 Te (98) | 44 Ru 101,07 | 45 Rh 102,91 | 46 Pd 106.4 | 47 Ag 107.87 | 48 Cd 112,41 | 49 In 114.82 | 50 Sn 118,71 | 51 Sb 121,76 | 52 Te 127,60 | 53 1 126.90 | 54 Xe 131.30 |
| | 55 Cs 132.91 | 56 Ba 137.33 | Sene de tierras raras | 72 Hf 178,49 | 73 Ta 180.95 | 74 W 183.84 | 75 Re 186.2 | 76 Os 190.23 | 77 Ir 192,2 | 78 Pt 195.08 | 79 Au 196.97 | 8·:) Hg 2CO.59 | 81 TI 204.38 | 82 Pb 207,19 | 83 Bi 208.98 | 84 Po (209) | 85 At (210) | 86 Rn (222) |
| | 87 Fr (223) | 88 Ra (226) | Serie de actíni-dos | 104 Rf (261) | 105 Db (262) | 106 Sg (266) | 107 Bh (264) | 108 Hs (277) | 109 Mt (268) | 110 Ds (281) | | | | | | | | |

| | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Sene de tierras raras | 57 La 138.91 | 58 Ce 140,12 | 59 Pr 140.91 | 60 Nd 144.24 | 61 Pm (145) | 62 Srn 150.35 | 63 Eu 151.96 | 64 Gd 157,25 | 65 Tb 158.92 | 66 Dy 162.50 | 67 HO 164,93 | 68 Er 167,26 | 69 Tm 168.93 | 70 Yb 173.04 | 71 Lu 174,97 |
| Sene de actínidos | 89 Ac (227) | 90 Th 232.04 | 91 Pa 231.04 | 92 U 238.03 | 93 Np (237) | 94 Pu (244) | 95 Am (243) | 96 Cm (247) | 97 Bk (247) | 98 Cf (251) | 99 Es (252) | 100 Fm (257) | 101 Md (258) | 102 No (259) | 103 Lr (262) |

Figura 2.8 La tabla periódica de los elementos. Los números entre paréntesis indican los pesos atómicos de los isótopos habituales más estables.

casos, uno o dos electrones en el siguiente nivel de energía superior. La característica más destacada de los grupos IIIA, IVA y VA (B, Si, Ge, As, etc.) es que son átomos intermedios entre los metales y los no metales gracias a sus estructuras electrónicas de valencia.

Como se puede observar en la tabla periódica, la mayoría de los elementos se clasifican electropositivo como metales. En ocasiones, estos elementos se denominan como electropositivos, ya que son capaces de ceder sus electrones de valencia para convertirse en iones cargados positivamente, electronegativo Por otro lado, los elementos situados en el lado derecho de la tabla son electronegativos, es decir, que pueden aceptar electrones fácilmente para formar iones cargados negativamente, o en ocasiones, pueden compartir electrones con otros átomos. Como regla general, la clcctroncgatividad aumenta de izquierda a derecha y de abajo a arriba. Los átomos son más propensos a aceptar electrones si sus niveles más externos están casi llenos y también si se trata de los niveles más alejados del núcleo.

Además del comportamiento químico, las propiedades físicas de los elementos también tienden a variar sistemáticamente con la posición de éstos en la tabla periódica. Así, por ejemplo, la mayoría de los metales del centro de la tabla (Grupos IIIB a través de 11B) son relativamente buenos conductores de electricidad y calor; mientras que los no metales son típicamente aislantes eléctricos y térmicos. En cuanto a las propiedades mecánicas, los elementos metálicos presentan diversos grados de *ductilidad,* o capacidad de deformación plástica sin fracturarse (p. ej., la capacidad de ser enrollado en bobinas de chapa delgada). La mayoría de los no metales son gases, o líquidos o en estado sólido son frágiles por naturaleza. Por otra parte, para los elementos del grupo IVA [C (diamante). Si, Ge, Sn y Pb], la conductividad eléctrica aumenta a medida que se avanza hacia abajo en la columna. Los metales del Grupo VB (V, Nb y Ta) tienen temperaturas de fusión muy elevadas que aumentan al bajar a lo largo de la columna.

Hay que señalar que no siempre existe esta reciprocidad entre la variación de las propiedades dentro de la tabla periódica. Así, las propiedades físicas cambian de una manera más o menos regular, aunque se pueden apreciar algunos cambios bruscos a lo largo de un grupo.

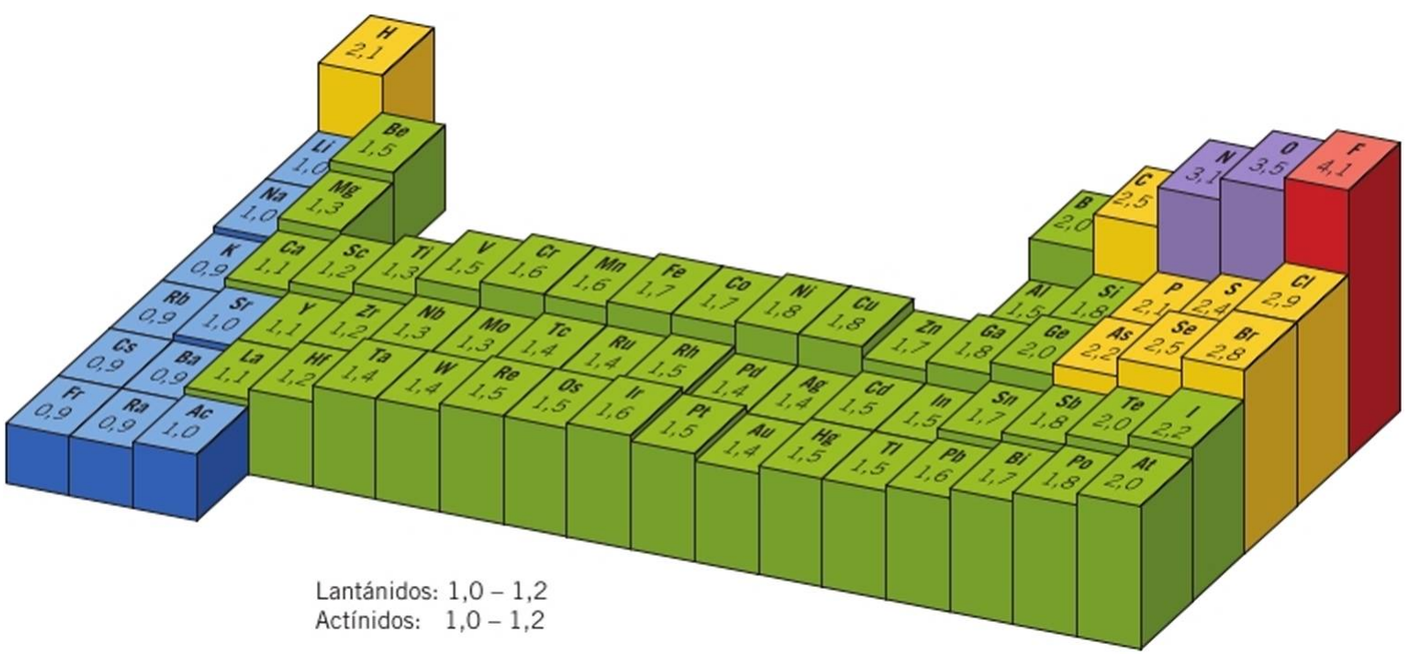



**Figura 2.9** Valores de electronegatividad para los elementos.
(De J. E. Brady y F. Senese, *Chemistry: Malter and Its Changes,* 4ª edición. Reproducción autorizada por John Wiley & Sons, inc.)

# Enlaces atómicos en sólidos

## 2.5 FUERZAS Y ENERGÍAS DE ENLACE

La comprensión de muchas de las propiedades físicas de los materiales se fundamenta en el conocimiento de las fuerzas interatómicas que unen a sus átomos. Tal vez los principios de los enlaces atómicos se ilustran mejor considerando cómo interactúan dos átomos aislados cuando se acercan desde una separación infinita. A grandes distancias, las interacciones son insignificantes porque los átomos están demasiado separados para que se produzca influencia entre ellos. Sin embargo, cuando la distancia entre ellos disminuye, cada átomo ejerce fuerzas sobre el otro. Estas fuerzas son de dos tipos: atractivas (/",) y repulsivas (F^) y la magnitud de cada una dependerá de la separación entre los átomos (distancia interatómica, r). En la Figura 2.1 *Oa* se presenta un esquema de los valores de $F_A$ y $F_R$ en función de r. La magnitud de las fuerzas de atracción, $F_A$, depende del tipo de unión que existe entre los dos átomos, como se verá más adelante. En cuanto a las fuerzas de repulsión, $F_R$, surgen de las interacciones entre las nubes de electrones cargadas negativamente de ambos átomos y son importantes sólo para valores pequeños de r, que es cuando los niveles energéticos más externos de los átomos empiezan a solaparse (Figura 2.10a).

La fuerza neta ($F_{,v}$) entre los dos átomos es sólo la suma de los valores de las fuerzas atractiva y repulsiva, es decir,

$$= ?_A + F_R \qquad (2.3)$$

que es también función de la separación interatómica, r, como se muestra en la Figura 2.10a.

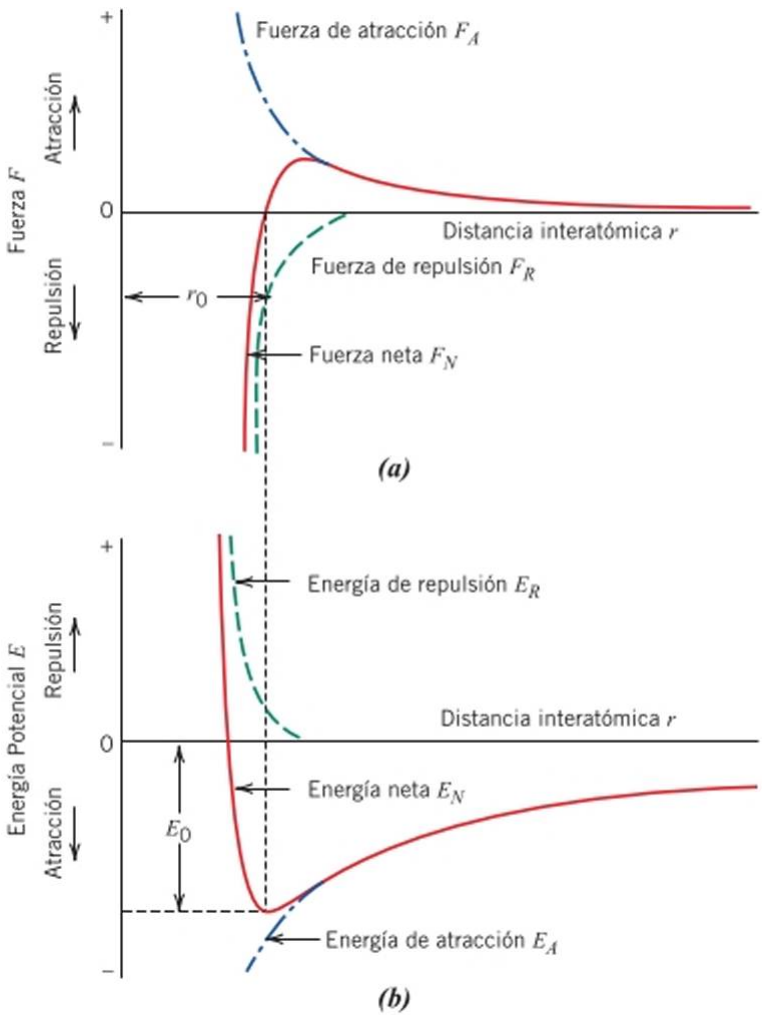



Figura 2.10 *(a)* Relación entre las fuerzas de repulsión. de atracción y neta con la distancia interatómica entre dos átomos aislados. *(b)* Relación entre las energías potenciales de atracción, de repulsión y neta con la distancia interatómica para dos átomos aislados.

Cuando $F_A$ y $F_R$ son iguales en magnitud pero de signo opuesto, no hay fuerza neta, es decir,

$$F_A + \qquad = 0 \tag{2.4}$$

y se produce una situación de equilibrio, en la que la separación entre los centros de los dos átomos es la distancia de equilibrio $r_0$, como se indica en la Figura 2.1 O¿¿. Para muchos átomos, $r_0$ es aproximadamente 0,3 nm. Desde esta posición, cualquier intento de mover los dos átomos para separarlos más, se contrarresta con las fuerzas de atracción, mientras que un intento de acercarlos a distancias menores se encontraría con la resistencia debida a un aumento de las fuerzas de repulsión.

En ocasiones resulta más conveniente considerar las energías potenciales entre dos átomos en lugar de las fuerzas. Matemáticamente, los valores de energía (E) y los de fuerza (E) están relacionados según:

Relación fuerza-energía potencial para dos átomos

$$E = \int F\,dr \tag{2.5a}$$

Y para sistemas atómicos se tiene que,

$$E_N = \int_r^{\infty} F_N\,dr \tag{2.6}$$

$$= \int_r^{\infty} F_A\,dr + \int_r^{\infty} F_R \tag{2.7}$$

$$= E_A + E_{II} \tag{2.8a}$$

donde $E_v$, $E_A$ y $E_R$ son, respectivamente, los valores de energía neta, de atracción y de repulsión para dos átomos aislados y adyacentes.[4]

En la Figura 2.10/) se representan gráficamente los valores de energía potencial neta, de atracción y de repulsión, en función de la distancia interatómica, para dos átomos. De la ecuación 2.8a, la cun a de energía potencial neta es la resultante de la suma de cun as de atracción y repulsión. El valor mínimo de la curva de energía potencial neta se corresponde con la separación de equilibrio, $r_0$. La energía de enlace para estos dos átomos, $E_o$, corresponde a la energía en este punto mínimo (que se muestra también en la Figura 2.10/?) y representa el valor de energía requerido para separar estos dos átomos una distancia infinita.

energía de enlace

Aunque las situaciones consideradas hasta ahora corresponden a una situación ideal con sólo dos átomos, para materiales sólidos la situación es más compleja en tanto que se deben considerar todas las interacciones de fuerza y energía entre átomos. Sin embargo, se puede asociar un valor de energía de enlace, análogo al valor anterior de $E_o$, para cada átomo. La magnitud de esta energía de enlace y la forma de la curva de energía frente a la distancia interatómica varían de un material a otro y en ambos casos depende del tipo de enlace atómico. Además, diversas propiedades de los materiales dependen de $E_o$, de la forma de la curva y del tipo de unión. Así, por ejemplo, materiales que típicamente presentan valores elevados de energía de enlace suelen tener altas temperaturas de fusión. A temperatura ambiente, se forman sustancias sólidas si los valores de energía de enlace son

[4] En la Ecuación 2.5a la fuerza también puede expresarse como

$$dr \tag{2.5b}$$

Igualmente, la fuerza equivalente de la ecuación 2.8a se determina según:

$$\text{Ev} = F_A + F_R \tag{2.3}$$

$$= \frac{dE_A}{dr} + \frac{dE_R}{dr} \tag{2.8b}$$

grandes, mientras que para valores inferiores de esta energía prevalecen estados gaseosos, o bien líquidos para magnitudes intermedias. Por otro lado, como se verá en la Sección 8.3, el valor de módulo de rigidez (o módulo de elasticidad) de un material depende de la forma de su curva de fuerza-separación interatómica (Figura 6.7). La pendiente de un material relativamente rígido en la posición $r_0$ será bastante empinada, mientras que para materiales más flexibles las pendientes serán menores. Por otra parte, considerando que la mayoría de los materiales se expanden al calentar (o se contraen al enfriar), se puede relacionar el coeficiente lineal de dilatación térmica del material correspondiente con la forma de su curva *E-r* (véase Sección 20.3). La forma de "artesa", profunda y estrecha, que suele aparecer habitualmente para materiales que poseen grandes valores de energía de unión normalmente se correlaciona con un bajo coeficiente de dilatación térmica y, por tanto, con alteraciones dimensionales relativamente pequeñas con los cambios en la temperatura,

enlace primario

En los sólidos existen tres tipos de enlace químico o primario: iónico, covalente y metálico. En todos ellos el enlace implica a los electrones de valencia. Además, la naturaleza del enlace depende de la o las estructuras electrónicas de los átomos constituyentes. En general, cada uno de estos tres tipos de enlace surge de la tendencia de los átomos a adoptar estructuras electrónicas estables, como las de los gases inertes, llenando completamente de electrones el nivel energético más extemo.

En muchos materiales sólidos existen energías o fuerzas físicas secundarias, más débiles que las primarias pero que, aun así, influyen en las propiedades físicas de estos materiales. En las siguientes secciones se explican las diversas clases de enlaces interatómicos primarios y secundarios.

## 2.6 ENLACES INTERATÓMICOS PRIMARIOS

### Enlace iónico

enlace iónico

El enlace iónico es tal vez el más fácil de describir y visualizar. Siempre existe en compuestos formados por elementos tanto metálicos como no metálicos (es decir, entre elementos situados en los extremos horizontales de la tabla periódica). Los átomos de un elemento metálico dan fácilmente sus electrones de valencia a los átomos no metálicos. En el proceso, todos los átomos adquieren configuraciones de gas noble, es decir, sus niveles electrónicos más externos están completamente llenos. Además, aparece un determinado valor de carga eléctrica en los iones donadores y en los captadores, con lo que se convierten en iones. El cloruro de sodio (NaCl) es el ejemplo más habitual de material iónico. Un átomo de sodio puede adoptar la configuración del neón (y una carga positiva neta, con una reducción de tamaño) por una transferencia de uno de sus electrones de valencia 35 a un átomo de cloro (Figura 2.11 *a).* Después de dicha transferencia, el cloro (ahora ion), adquiere también una carga neta (en este caso, negativa), con una configuración electrónica idéntica a la del argón y un tamaño ligeramente mayor que el del átomo de Cl. El enlace iónico se ilustra esquemáticamente en la Figura 2.1 1Z>.

fuerza de Coulomb

Las fuerzas de atracción de este enlace son fuerzas de Coulomb, es decir, entre iones positivos y negativos que, en virtud de su carga eléctrica neta, se atraen entre sí. Entre dos iones aislados, la energía de atracción, $E_A$, es función de la distancia interatómica según

Relación entre energía de atracción y distancia interatómica

$$E_A = \sim_T \tag{29}$$

Teóricamente, la constante $A$ es igual a

$$A = -¿-(|Z,|e)(|Z_2|e) \tag{2.10}$$

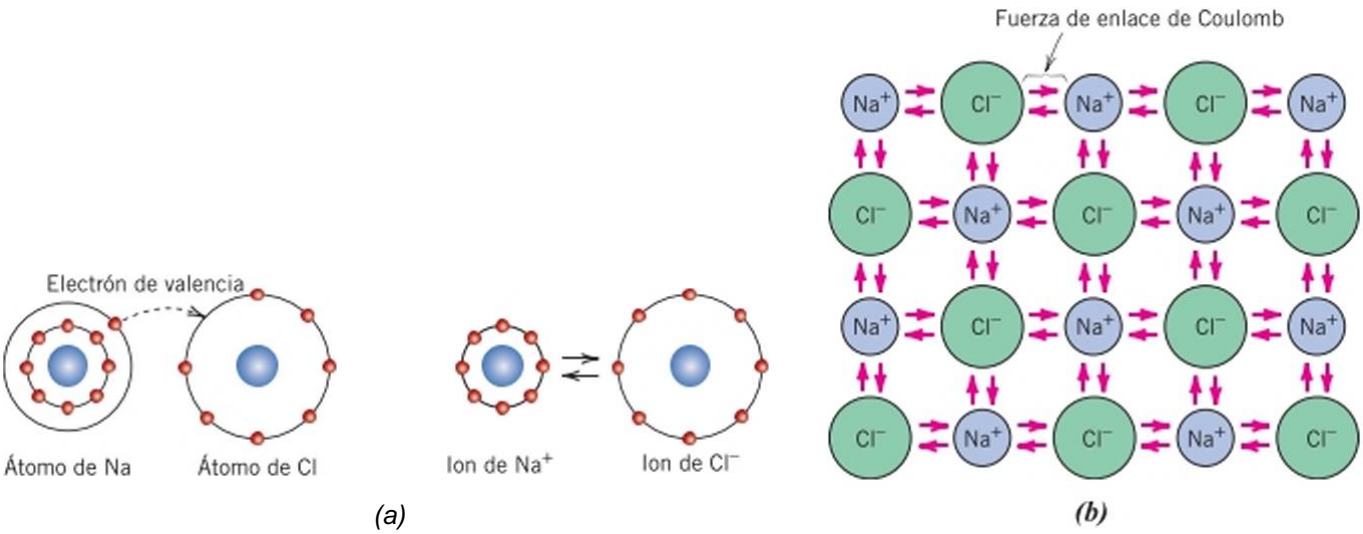



Figura 2.11 Representaciones esquemáticas de *(a)* formación de iones de Na' y C1 y *(b)* enlace iónico en el cloruro de sodio (NaCT).

Aquí Q es la permitividad del vacío (8,85 x 10 12 F/m), |Z!| y \$Z_2$\ son valores absolutos de las valencias para los dos tipos de iones, y *e* es la carga electrónica (1,602 x 10⁹,-C). El valor de *A* en la ecuación 2.9 contempla que el enlace entre los iones 1 y 2 es totalmente iónico (véase Ecuación 2.16). En general, en la mayoría de estos materiales los enlaces no son 100% iónicos, y el valor de *A* se determina a partir de datos experimentales, en lugar de calcularse utilizando la Ecuación 2.10.

Una consideración análoga para el cálculo de la energía de repulsión[5] es

Relación entre energía de repulsión y distancia interatómica

$$E_R = \tag{2.11}$$

En esta expresión, *B* y *n* son constantes cuyos valores dependen del sistema iónico particular. El valor de *n* es de aproximadamente 8.

El enlace iónico se considera *no direccional,* es decir, la magnitud del enlace es la misma en todas las direcciones alrededor de un ion. De ello se deduce que un material iónico estable ha de tener, en un esquema tridimensional, todos los iones positivos rodeados de iones con carga negativa y viceversa. Algunas de las distribuciones de iones para estos materiales se comentarán en el Capítulo 4.

Las energías de enlace que, en general, oscilan entre 600 y 1500 kJ/mol, se aprecian como relativamente grandes en los sólidos iónicos, lo que se refleja en los elevados valores de punto de fusión que presentan.[6] En la Tabla 2.3 se recogen valores de temperatura de fusión y de energía de enlace para diversos materiales iónicos. Este enlace interatómico es típico de materiales cerámicos, que se caracterizan por su dureza y fragilidad, además de ser eléctrica y térmicamente aislantes. Como se comentará en temas siguientes, estas propiedades son una consecuencia directa de las configuraciones electrónicas y/o de la naturaleza del enlace iónico.

[5] En la ecuación 2.11, el valor de la constante *B* se puede determinar a partir de datos experimentales.

[6] Los valores de energía de enlace se expresan por átomo o por ion. En estas circunstancias, el electronvoltio (eV) es una unidad de energía convenientemente pequeña que, por definición, es la energía impartida a un electrón a medida que cae a través de una diferencia de potencial eléctrico de 1 V. La equivalencia entre eV y joules es: 1,602 x 10~19 J = 1 eV.

labia 2.3
Energías de enlace y temperaturas de fusión para diversos materiales

| Sustancia | Energía de enlace (kJ/mol) | Temperatura (°C) |
|---|---|---|
| | Iónico | |
| NaCI | 640 | 801 |
| LiF | 850 | 848 |
| MgO | 1000 | 2800 |
| $CaF_2$ | 1548 | 1418 |
| | Covalente | |
| $Cl_2$ | 121 | -102 |
| Si | 450 | 1410 |
| InSb | 523 | 942 |
| C (diamante) | 713 | >3550 |
| SiC | 1230 | 2830 |
| | Metálico | |
| Hg | 62 | -39 |
| Al | 330 | 660 |
| Ag | 285 | 962 |
| W | 850 | 3414 |
| | Van der Waals® | |
| Ar | 7,7 | -189 (@ 69 kPa) |
| Kr | 11,7 | -158 (@ 73,2 kPa) |
| $CH_4$ | 18 | -182 |
| $Cl_2$ | 31 | -101 |
| | Hidrógeno® | |
| HF | 29 | -83 |
| $NH_3$ | 35 | -78 |
| $H_2O$ | 51 | 0 |

[a] Los valores de energía para enlaces Van der Waals y para enlaces de hidrógeno son *entre* átomos o moléculas (íwte/-moleculares), no entre átomos dentro de una molécula (//?/?«moleculares).

## PROBLEMA RESUELTO 2.2

### Cálculo de las fuerzas de atracción y repulsión entre dos iones

Los radios atómicos de los iones $K^+$ y Br son, respectivamente, 0,138 y 0,196 nm.

(a) Utilizando las ecuaciones 2.9 y 2.10, calcular la fuerza de atracción entre estos dos iones en condiciones de equilibrio (es decir, cuando un ion esté tocando al otro).
(b) ¿Cuál es la fuerza de repulsión a esta misma distancia de separación?

*Solución*

(a) A partir de la ecuación 2.5b, se tiene que la fuerza de atracción entre dos iones es,

De modo que, según la ecuación 2.9,

$$F_A = \text{^}$$

Derivando $E_A$ con respecto a r, se obtiene la siguiente expresión para la fuerza de atracción $F_A$.

id
dr dr r (2.12)

Sustituyendo en esta ecuación la expresión de *A* (Ec. 2.10) se tiene que:

(2.13)

La incorporación de *e* y $r_0$ en esta ecuación, conduce a

F. = ---------------------- "---------- —[|Z| 1(1,602 x $10^{19}$ -C)l [|Z, 1(1,602 x 10 $^{19}$C)l
8,85)^4 *' x $10^2$-F/m)($r^2$) 11 " J1 1 21 J

(2,31 x 10 $^{28}$ N ■ in$^2$)(|Z, |)(|$Z_2$|) (2.14)

Para este problema, se considera que r adopta el valor de la separación interiónica $r_0$ de KBr, que es igual a la suma de los radios iónicos de K y Br , ya que los iones se tocan entre sí, por tanto,

'o = '-K- + 'Br- (2.15)

= 0,138 nm + 0,196 nm

= 0,334 nm

= 0,334 x 10 $^9$ m

Cuando se sustituye este valor de r en la ecuación 2.14, y considerando que el ion I es el de K y el ion 2 es el de Br (es decir, Z! = + 1 y $Z_2$ = - 1), la fuerza de atracción es igual a

$$F_A = \frac{(2{,}31 \times 10''^{28} N \cdot m^2)(| +11)(| -11)}{(0{,}334 \times 10^{9-}m)^2} = 2{,}07 \times 10^{9}\ N$$

(b) A la distancia de equilibrio, la suma de las fuerzas de atracción y repulsión es cero, según la Ecuación 2.4, lo que significa que

$$F_R = -F_A = -(2{,}07 \text{ X } 10^{-}\text{'N}) = -2{,}07 \text{ x IO}^{9-}\text{N}$$

## Enlace covalente

**enlace covalente**

Un segundo tipo de enlace, el covalente, se presenta en materiales cuyos átomos tienen pequeñas diferencias de electronegatividad, es decir, átomos cercanos entre ellos en la tabla periódica. Para estos materiales, las configuraciones electrónicas estables se consiguen mediante el intercambio de electrones entre átomos adyacentes. Así, dos átomos unidos covalentcmcntc contribuirán al enlace al menos con un electrón cada uno y los electrones compartidos se puede considerar que pertenecen a ambos átomos. El enlace covalente se ilustra esquemáticamente en la Figura 2.12 para una molécula de hidrógeno ($H_2$). El átomo de hidrógeno tiene un solo electrón 1$, y cada uno de los átomos puede adquirir una configuración electrónica de helio (con dos electrones de valencia Lv) cuando comparte su único electrón (a la derecha de la Figura 2.12). Además, se produce un solapamicnto de los orbitales electrónicos en la región de enlace entre los dos átomos, por lo que el enlace covalente será *direccional,* es decir, que

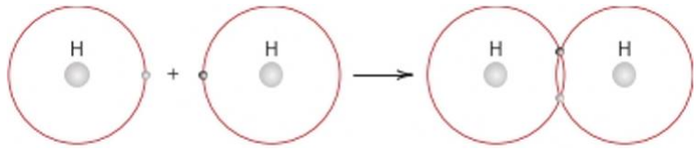



Figura 2.12 Representación esquemática del enlace covalente en una molécula de hidrógeno ($H_2$).

se produce entre átomos determinados y puede existir sólo en la dirección de aproximación entre los dos átomos que comparten electrones.

Muchas moléculas elementales de átomos no metálicos (p. ej., $Cl_2$, $F_2$), así como moléculas que contienen átomos diferentes, tales como $CH_4$, $H_2O$, HNOj y HF, presentan enlaces covalentes. Además, este tipo de enlace es habitual en sólidos elementales como diamante (carbono), silicio, germanio y otros compuestos sólidos formados por elementos de la zona derecha de la tabla periódica, tales como arseniuro de galio (GaAs), antimoniuro de indio (InSb) y carburo de silicio (SiC).

Los enlaces covalentes pueden ser muy fuertes, como en el caso del diamante, que es un sólido de elevada dureza y que presenta una temperatura de fusión muy alta, >3550 °C o bien pueden ser muy débiles, como en el bismuto, que funde alrededor de 270 °C. Las energías de enlace y las temperaturas de fusión para algunos materiales con enlaces covalentes se presentan en la Tabla 2.3. Dado que los electrones que participan en los enlaces covalentes suelen estar estrechamente ligados a los átomos enlazados, los materiales covalentes son mayoritariamente aislantes eléctricos o, en algunos casos, semiconductores. En cuanto al comportamiento mecánico de estos materiales, los valores de las principales magnitudes pueden varían ampliamente. Así, algunos materiales son relativamente fuertes, mientras que otros son débiles; algunos fallan de manera frágil, mientras que otros experimentan cantidades significativas de deformación antes de su colapso y fallo. Es, pues, difícil predecir las propiedades mecánicas de los materiales unidos covalentemente sólo a partir de sus características de enlace.

## Hibridación en enlaces de carbono

El fenómeno de *hibridación,* que consiste en la combinación de dos o más orbitales atómicos que proporcionan una mayor región de superposición de orbitales en el enlace, se encuentra asociado frecuentemente al enlace de carbono (así como de otras sustancias no metálicas). A modo de ejemplo, se considera la configuración electrónica del carbono: \s~2s~2p~. En determinadas circunstancias, uno de los orbitales 2s· ocupados se promueve al orbital *2p* vacío (Figura 2.13¿z), dando lugar a una configuración l.rZs-^$p^3$ (Figura 2.13ó). Por otra parte, los orbitales *2s* y 2p, con cuatro electrones en total, se pueden mezclar para formar cuatro orbitales *sp* que son equivalentes entre sí, tienen espines paralelos y pueden unirse, mediante enlace covalente, con otros orbitales de otros átomos. Esta mezcla de orbitales se denomina *hibridación* y conduce a la configuración electrónica que se muestra en la Figura 2.13c, en la que cada orbital $sp^3$ contiene un electrón y, por tanto, está medio lleno.

Los orbitales híbridos de enlace son direccionales, es decir, que cada uno se extiende en una dirección determinada y se solapa con otro orbital de un átomo adyacente. En el caso del carbono, cada uno de los cuatro orbitales híbridos $sp^y$ se dirige de forma simétrica hacia los vértices de un tetraedro, como se representa en la Figura 2.14. El ángulo entre cada grupo de enlaces adyacentes es de 109,5°,[8] como se aprecia en la Figura 2.15, que representa esquemáticamente el enlace entre orbitales híbridos $sp^3$ con los orbitales Lv de cuatro átomos de hidrógeno, para formar una molécula de metano ($CH_4$).

En el diamante, los átomos de carbono están unidos entre sí mediante enlaces covalentes con hibridación $sp^y$, de modo que cada átomo está unido a otros cuatro átomos de carbono. La estructura cristalina del diamante se muestra en la Figura 4.17. Los enlaces carbono-carbono del diamante son extremadamente fuertes, lo que explica su alta tempe-

[7] Para estas sustancias, los enlaces íw/ramoleculares (enlaces entre átomos en la molécula) son covalentes. Como se indica en la siguiente sección, también se generan enlaces entre moléculas (ín/ermoleculares).

* Los enlaces de este tipo (con otros cuatro átomos) se denomina también *unión tetraèdrica.*

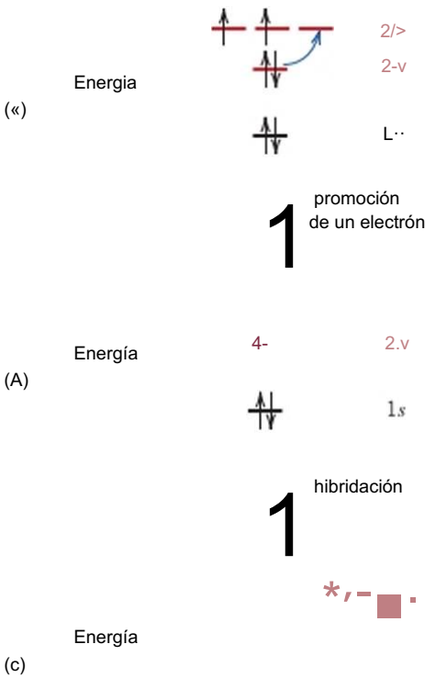



Figura 2.13 Diagrama esquemático de la formación de orbitales híbridos $sp^y$ para el carbono. *(a)* Promoción de un electrón 2.v a un estado *2p; (b)* el electrón promovido al estado *2p;* (c) cuatro orbitales $2sp^3$ formados a partir de la mezcla del orbital 2s individual con los tres orbitales *2p.*

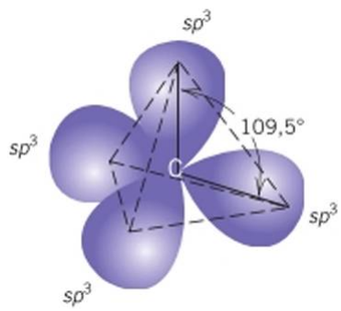



Figura 2.14 Diagrama esquemático de cuatro orbitales híbridos $sp^3$ que apuntan a los vértices de un tetraedro, con ángulos de 109,5° entre orbitales. (De J. E. Brady y F. Senese, *Chemistry: Matter and Its Changes.* 4■* edición. Reproducida con el permiso de John Wiley & Sons, Inc.)

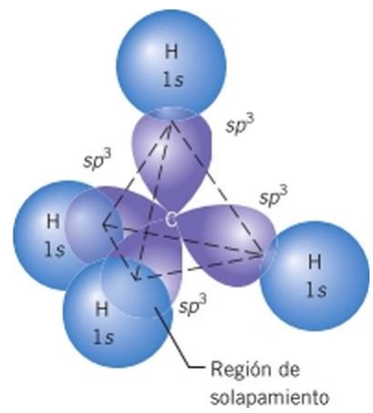



Figura 2.15 Diagrama esquemático del enlace entre orbitales híbridos de carbono $sp^3$ con orbitales Is de cuatro átomos de hidrógeno para crear una molécula de metano ($C1\ i_4$). (De J. E. Brady y F. Senese, *Chemistry: Matter and Its Changes,* 4ª edición. Reproducida con el permiso de John Wiley & Sons, Inc.)

ratura de fusión y su ultra alta dureza (es el más duro de todos los materiales conocidos). Muchos materiales poliméricos se componen de largas cadenas de átomos de carbono, que también están unidas entre sí mediante enlaces híbridos tetraédricos $sp^3$, en forma de cadenas que forman una estructura en zigzag (Figura 5.1¿>), a causa de este ángulo de enlace de 109,5°.

Para el carbono se pueden dar otros tipos de enlaces híbridos, así como para otras sustancias. Uno de ellos es el de la hibridación .$sp^2$, en la que un orbital .s- y dos orbitales *p* se hibridan. Para lograr esta configuración, el orbital 2.v se mezcla con dos de los tres orbitales *2p* (el tercer orbital *2p* permanece vacío y sin hibridar), como se muestra en la Figura 2.16. En este caso, 2p_. indica el orbital *p* no hibridado,[9] y los tres orbitales híbridos $sp^2$ pertenecen a cada átomo de carbono que participa en el enlace, ocupando un mismo plano, de modo que el ángulo entre orbitales adyacentes es de 120° (Figura 2.17). Si se trazan líneas de un orbital a otro, se formaría un triángulo. Además, el orbital no hibridado *(2p.)* está orientado perpendicularmente al plano que contiene a los híbridos $sp^2$.

Este tipo de enlace se encuentra en el grafito, que es otra forma estable de carbono, cuya estructura y propiedades son totalmente distintas a las del diamante (como se comentará en la Sección 4.12). El grafito se compone de láminas paralelas formadas de hexágonos interconectados, que se forman a partir de los triángulos planos de orbitales $sp^2$ unidos

[9] Este orbital *2p.* tiene la misma forma y orientación que el orbital *p.* mostrado en la Figura 2.5c. Además, los dos orbitales *p* de la forma híbrida $sp^2$ corresponden a los orbitales $p_x$ y $p_v$ de esta misma figura. Por otro lado, los orbitales$p''p_y$ y p.son los tres orbitales del híbrido $sp^3$.

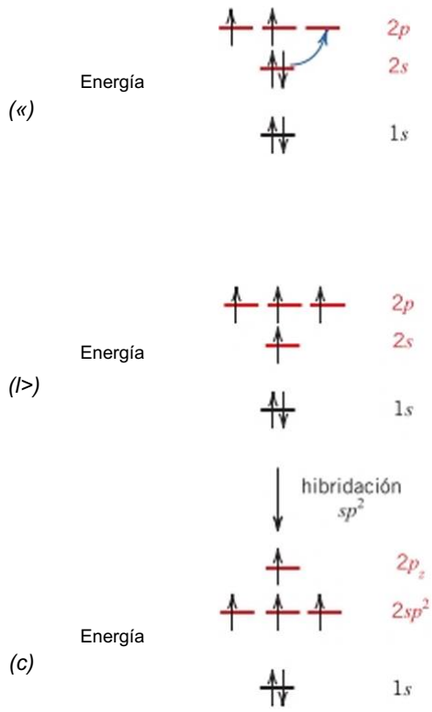



Figura 2.16 Diagrama esquemático de la formación de orbitales híbridos $sp^2$ en el carbono, (t/) Promoción de un electrón 25 a un estado *2p\ (b)* el electrón promovido en su estado 2/7; (<?) tres orbitales $2sp^2$ que se forman mezclando un orbital 25 individual con dos orbitales 2/7, dejando al orbital 2/7, sin hibridar.

entre ellos, tal y como se aprecia en la Figura 2.18, en la que se aprecia la presencia de un átomo de carbono en cada vértice. Los enlaces $sp^2$ son muy fuertes en el plano que los contiene, no así los enlaces entre planos, como resultado de una débil unión interlaminar a partir de enlaces de Van der Waals, que afectan a los electrones de los orbitales $2p_z$ no hibridados. La estructura del grafito se muestra en la Figura 4.18.

## Enlace metálico

**enlace metálico**

El enlace metálico, último tipo de los enlaces primarios, se encuentra en los metales y en sus aleaciones. Se ha propuesto un modelo relativamente simple que se aproxima mucho al esquema de este enlace. En este modelo, los electrones de valencia en el sólido no están vinculados a ningún átomo en particular y son más o menos libres de desplazarse a lo largo de todo el volumen de metal. Así, podrían considerarse que pertenecen al metal en conjunto, formando una "nube de electrones". Los electrones restantes y los núcleos atómicos forman un *núcleo de iones,* con carga neta positiva, igual en magnitud a la carga

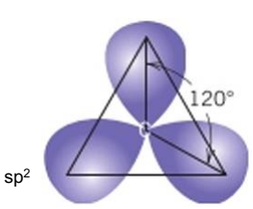



Figura 2.17 Diagrama esquemático que representa tres orbitales $sp^2$ coplanares que apuntan a las esquinas de un triángulo; el ángulo entre orbitales adyacentes es de 120°. (De J. E. Brady y F. Senese, *Chemistry: Matter and lis Changes,* 4ª edición. Reproducida con el permiso de John Wiley & Sons, Inc.)

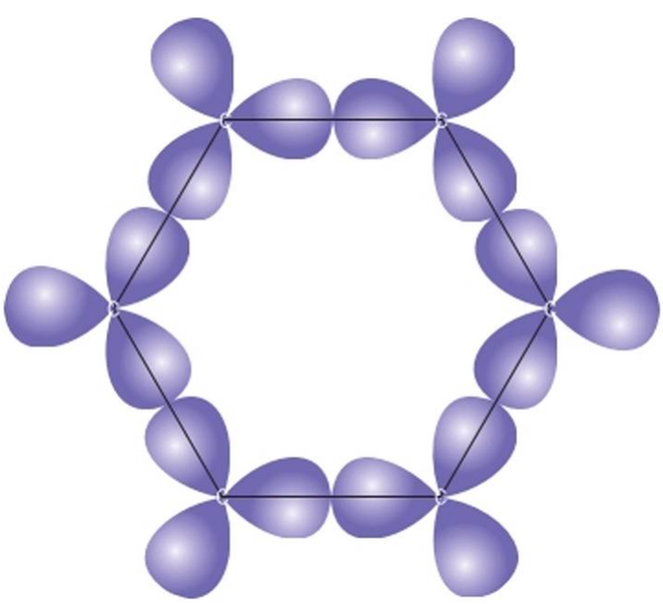


Figura 2.18 Formación de un hexágono por el enlace de seis triángulos $sp^2$ entre sí.

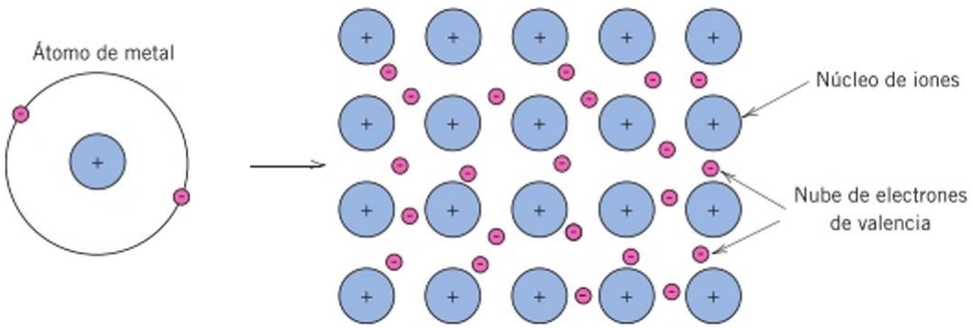



Figura 2.19 Ilustración esquemática del enlace metálico.

total de los electrones de valencia que cada átomo ha aportado al sistema. En la Figura 2.19 se representa un enlace metálico y se aprecia cómo los electrones libres protegen a los núcleos de iones, cargados positivamente, de las fuerzas electrostáticas de repulsión. En consecuencia, el enlace metálico es de carácter no direccional y, además, los electrones libres actúan como un "ligante" para mantener juntos a los núcleos positivos. En la Tabla 2.3 se proporciona la relación entre las energías de unión y las temperaturas de fusión de varios metales. El enlace puede ser débil o fuerte, de modo que los valores de energía pueden variar desde 62 kJ/mol para el mercurio hasta 850 kJ/mol para el tungsteno. Las temperaturas de fusión para estos metales son, respectivamente, de -39 °C y 3414 °C.

El enlace metálico se da entre los átomos de los elementos de los grupos IA y IIA de la tabla periódica y, de hecho, para todos los elementos metálicos.

Los metales son buenos conductores de la electricidad y del calor como consecuencia de la existencia de la nube de electrones libres (véanse Secciones 19.5, 19.6 y 20.4). Por otra parte, en la Sección 9.4 se muestra cómo, a temperatura ambiente, la mayoría de los metales y sus aleaciones fallan de manera dúctil, es decir, la fractura se produce después de que los materiales hayan experimentado grados significativos de deformación permanente. Este comportamiento se explica en términos de mecanismos de deformación (Sección 9.2), que se relaciona implícitamente con las características del enlace metálico.

*Autoevaluación 2.3* Explicar por qué los materiales con enlaces covalentes son generalmente menos densos que los materiales iónicos o metálicos.

(Respuesta en www.reverte.com microsites, callister2e).

## 2.7 ENLACE SECUNDARIO O DE VAN DER WAALS

**enlace secundario**
**enlace de Van der VVaals**

Los enlaces secundarios, o de van der VVaals (enlaces físicos) son débiles en comparación con los enlaces primarios o químicos, y las energías de unión oscilan entre aproximadamente 4 y 30 kJ/mol. Se dan enlaces secundarios entre prácticamente todos los átomos o moléculas, pero su presencia puede verse apantallada ante cualquiera de los tres tipos de enlace primario. El enlace secundario es muy evidente en los gases nobles, que tienen estructuras de electrones estables. Además, los enlaces secundarios (o /«/?/-moleculares), pueden existir entre átomos, o grupos de átomos, que ya están unidos entre sí por enlaces primarios (o /«//-¿/moleculares), sean iónicos o covalentes.

**dipolo**

Las fuerzas de enlace secundarias surgen de dipolos atómicos o moleculares. Básicamente, se forma un dipolo eléctrico cada vez que hay una cierta separación de la parte positiva y la negativa en distintas porciones de un átomo o molécula. El enlace se produce como consecuencia de las fuerzas de Coulomb entre el extremo positivo de un dipolo y la región negativa del otro extremo adyacente, como se recoge en la Figura 2.20. Las interacciones de dipolos se producen entre dipolos inducidos, entre dipolos inducidos y moléculas polares (que tienen dipolos permanentes) y entre moléculas polares. El enlace de hidrógeno, que es un tipo particular de enlace secundario, se da en moléculas que contienen átomos de hidrógeno. Estos mecanismos de enlace se comentan a continuación.

**enlace de hidrógeno**

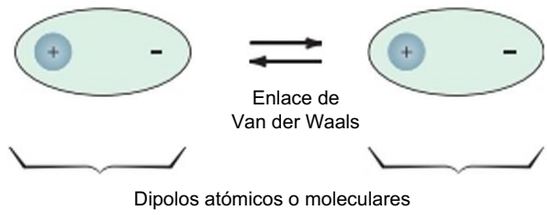



Figura 2.20 Esquema ilustrativo de un enlace de Van der Waals entre dos dipolos.

## Enlace fluctuante por dipolos inducidos

Un dipolo puede crearse o inducirse en un átomo o molécula con simetría eléctrica, es decir, en que la distribución espacial de los electrones es simétrica con respecto al núcleo cargado positivamente, como se muestra en la Figura 2.21a. Todos los átomos experimentan movimientos de vibración constantes, que pueden causar distorsiones instantáneas y breves en la simetría eléctrica de algunos átomos o moléculas y, por tanto, se induce la aparición de pequeños dipolos eléctricos. Uno de estos dipolos puede, a su vez, producir un desplazamiento de la configuración electrónica de una molécula o átomo adyacente, induciendo un segundo dipolo que estará débilmente atraído o unido al primero (Figura 2.21/?). Este es un enlace tipo Van der Waals. Estas fuerzas de atracción, que son variables y fluctúan con el tiempo, pueden darse entre un gran número de átomos o moléculas.

La licuefacción y, en algunos casos, la solidificación de los gases inertes y de otras moléculas eléctricamente neutras y simétricas, tales como $H_2$ y $Cl_2$, son posibles gracias a este tipo de enlace. Para los materiales en los que predominan los enlaces por dipolos inducidos, los valores de temperatura de fusión y ebullición son extremadamente bajos, ya que los enlaces secundarios intermoleculares son débiles. La relación entre energía de enlace y temperaturas de fusión para el argón, kriptón (criptón), metano y cloro, se recogen y comparan en la Tabla 2.3.

## Enlace por dipolos inducidos en moléculas polares

molécula polar

En algunas moléculas existen momentos dipolares permanentes que, como consecuencia de su disposición asimétrica, generan regiones con carga positiva y negativa. Estas moléculas se denominan moléculas polares. La Figura 2.22a muestra una representación esquemática de una molécula de cloruro de hidrógeno en la que surge un momento dipolar permanente entre cargas netas positivas y negativas que están asociadas respectivamente a los extremos de hidrógeno y cloro de la molécula de HC1.

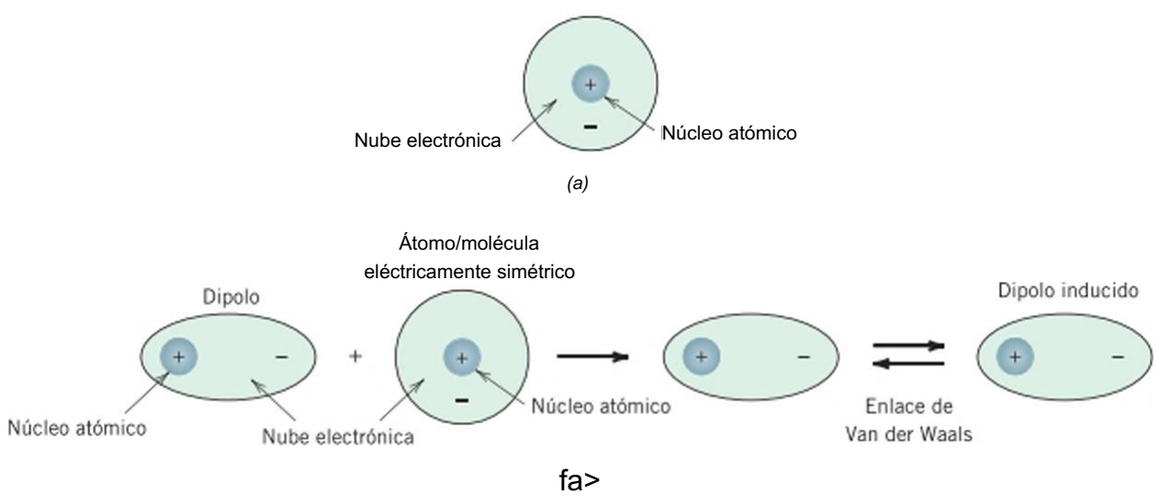



Figura 2.21 Representaciones esquemáticas de (a) un átomo/molécula eléctricamente simétrico y de (/>) un dipolo atómico/molecular inducido en átomos/moléculas inicialmente simétricos eléctricamente, convirtiéndose en un dipolo susceptible de unirse mediante enlace de Van der Waals.

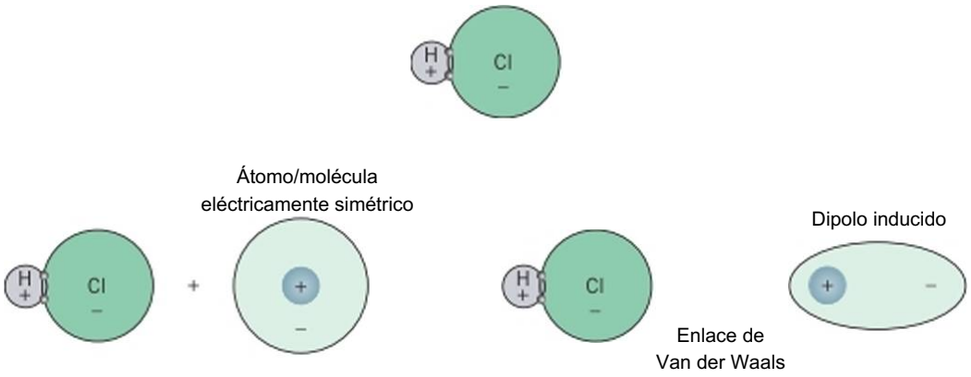



Figura 2.22 Representaciones esquemáticas de *(a)* una molécula de HC1 (dipolo) y *(b)* cómo una molécula de HC1 induce un dipolo en un átomo/ molécula, eléctricamente simétrico, asociándose a otros dipolos mediante enlace de Van der Waals.

Las moléculas polares también pueden inducir dipolos en las moléculas no polares adyacentes, de modo que se produce un enlace generado por las fuerzas de atracción entre las dos moléculas; este esquema de enlace se representa esquemáticamente en la Figura *2.22b.* Por otra parte, la magnitud de este enlace es mayor que la fluctuación de dipolos inducidos.

## Enlaces con dipolos permanentes

Las fuerzas de Coulomb también existen entre moléculas polares adyacentes, como se muestra en la Figura 2.20.

El enlace de hidrógeno, que es el enlace secundario más resistente, es un caso particular de enlace entre moléculas polares. Se produce entre moléculas en las que el hidrógeno está unido covalentemente a flúor (como en HF), oxígeno (como en $H_2O$) o nitrógeno (como en $NH_3$). Para cada uno de estos enlaces H-F, H-O o H-N, el electrón de hidrógeno sólo se comparte con el otro átomo. Por lo tanto, el hidrógeno final que participa en el enlace es, esencialmente, un protón con carga positiva no apantallado por ningún electrón. Este extremo de la molécula, con una alta carga positiva, desarrolla una importante fuerza de atracción con el extremo negativo de una molécula adyacente, como se muestra en la Figura 2.23 para HF. Básicamente, este protón forma un puente entre dos átomos cargados negativamente. La magnitud del enlace o enlace de hidrógeno es generalmente mayor que para otros tipos de enlaces secundarios, y puede tener valores de energía de enlace de hasta 51 kj/mol. como se muestra en la Tabla 2.3. Las temperaturas de fusión y de ebullición del fluoruro de hidrógeno, el amoníaco y el agua son anormalmente altas, respecto a sus bajos pesos moleculares, como consecuencia de los enlaces de hidrógeno.

A pesar de las pequeñas energías asociadas a los enlaces secundarios, éstos participan en una gran cantidad de fenómenos naturales con muchos productos que usamos a diario. Ejemplos de fenómenos físicos afectados por los enlaces secundarios serían, por ejemplo, la solubilidad de una sustancia en otra, la tensión superficial y la capilaridad, la presión de vapor, la volatilidad y la viscosidad. Las aplicaciones más habituales de estos fenómenos incluyen los *adhesivos* (enlaces de Van der Waals que se forman entre dos superficies y permiten su adherencia, como se ha comentado en el texto de introducción de este capítulo); los *tensoactivos,* que son compuestos que disminuyen la tensión superficial de un líquido, y se encuentran en jabones, detergentes y agentes espumantes; los *emulsionantes,* que son sustancias que, añadidas a dos productos inmiscibles (generalmente líquidos), permiten que las partículas de un producto puedan estar en suspensión en el otro (p. ej., filtros solares, aderezos para ensaladas, leche y mayonesa); y *desecantes* que funcionan creando enlaces de hidrógeno con las moléculas de agua y eliminando así la humedad de contenedores cerrados, como pequeños paquetes en embalajes de cartón. Finalmente, hay que indicar que las energías de enlace, los valores de rigidez y las temperaturas de ablandamiento de los polímeros dependen, hasta cierto punto, de los enlaces secundarios que se forman entre cadenas moleculares.

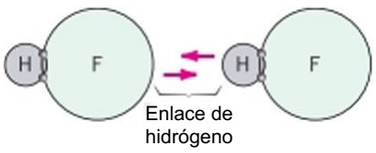



Figura 2.23 Representación esquemática del enlace de hidrógeno en el fluoruro de hidrógeno (HF).

## CONTENIDOS INNOVADORES

### *Agua (dilatación por congelación)*

Durante la congelación (transformación de un líquido en un sólido tras un proceso de enfriamiento), la mayoría de las sustancias presentan un aumento en su densidad o, lo que es lo mismo, una disminución de volumen. Una excepción es el caso del agua, que presenta una dilatación anómala, aunque muy familiar, durante su congelación, de aproximadamente el 9% en volumen. Este comportamiento puede explicarse a partir del enlace de hidrógeno entre moléculas de agua. Así, cada molécula de $H_2O$ tiene dos átomos de hidrógeno que están unidos a un átomo de oxígeno; este átomo de O se puede unir a dos átomos de hidrógeno de otras moléculas de $H_20$. En el hielo sólido, cada molécula de agua participa en cuatro enlaces de hidrógeno en las tres dimensiones, como se muestra esquemáticamente en la Figura 2.24a, en la que los enlaces de hidrógeno se indican con líneas de trazos, y cada molécula de agua tiene alrededor cuatro moléculas vecinas. Esta es una estructura relativamente abierta, en la que las moléculas no están estrechamente empaquetadas y, como resultado, la densidad es comparativamente baja. Tras la fusión, esta estructura queda parcialmente destruida, de manera que las moléculas de agua pueden empaquetarse más estrechamente (Figura 2.24£). Así, a temperatura ambiente, el número de moléculas vecinas para cada molécula de agua es de, aproximadamente 4,5, lo que conduce a un aumento en la densidad.

Las consecuencias de este fenómeno de congelación anómala, son numerosas. Así, esto explicaría por qué los icebergs flotan y por qué es necesario añadir anticongelante al sistema de refrigeración de un automóvil, en climas fríos (para evitar la congelación del agua en el motor, que sería un desastre), y también por qué los ciclos de congelación y descongelación provocan grietas en los pavimentos de las calles, formándose baches con el tiempo.

Fotografía de S. Tanner

Imagen de una regadera que se rompió por su costura inferior. El agua que quedó en la regadera durante uncí fría noche de finales de otoño se expandí¿) a medida que se congelaba y provocó la rotura.

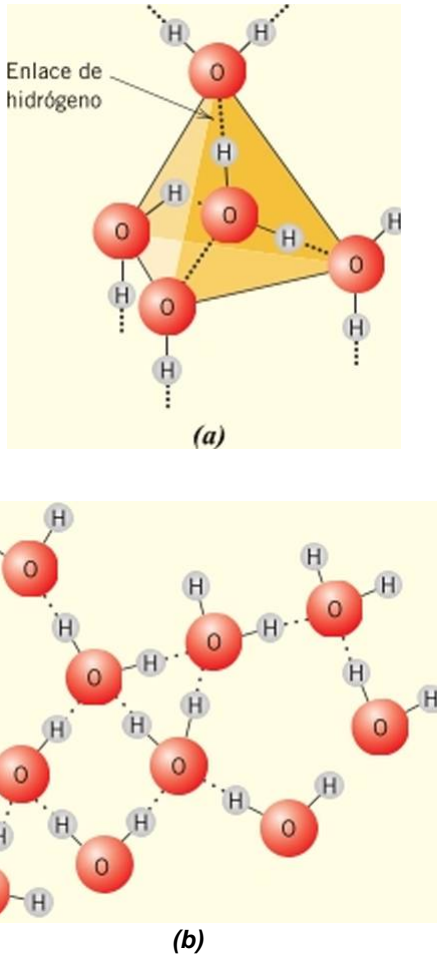



Figura 2.24 Disposición de las moléculas de agua ($1l_20$) en (a) hielo sólido y (/>) agua líquida.

## 2.8 ENLACES MIXTOS

En ocasiones, para representar los cuatro tipos de enlace (iónico, covalente, metálico y de Van der Waals), es sumamente ilustrativo utilizar el esquema denominado *tetraedro de enlace,* que es un tetraedro tridimensional con cada uno de los tipos de enlace “puros" ubicados en los distintos vértices, como se muestra en la Figura 2.25«. Por otra parte, hay que señalar que para muchos materiales los enlaces atómicos reales son mezclas de dos o más de estos tipos de enlaces de los extremos (es decir, presentan *enlaces mixtos).* Existen enlaces mixtos metálico-iónicos, así como covalente-iónicos y covalente-metálicos, que quedarían recogidos en los bordes de este tetraedro.

En cuanto a los enlaces mixtos covalente-iónicos, se puede decir que siempre hay algo de carácter iónico para la mayoría de los enlaces covalcntcs y, también, un cierto carácter covalente en los enlaces iónicos. Así, hay una graduación continua entre estos dos tipos de enlaces extremos. En la Figura 2.25« se representa este tipo de enlace entre los vértices del enlace iónico y del covalente. El grado de cualquiera de los tipos de enlace dependerá de las posiciones relativas de los átomos constituyentes en la tabla periódica (véase Figura 2.8) o de la diferencia en sus clcctroncgatividadcs (véase Figura 2.9). Cuanto mayor sea la separación de los átomos (tanto horizontal como verticalmente) desde la parte inferior izquierda a la esquina superior derecha (que sería la máxima diferencia entre valores de electronegatividad), tanto más iónico resulta el enlace. Por el contrario, cuanto más cercanos estén los átomos, menor será la diferencia de clcctroncgatividadcs y, por tanto, mayor será el grado de covalcncia del enlace. El carácter iónico (Cl) de un enlace entre dos elementos A y B (siendo A el más electronegativo), se puede determinar, en porcentaje (% CI), a partir de:

$$\%CI = \{1 - \exp[-(0{,}25)(\%_A - \%_B)^2]\} \times 100 \qquad (2.16)$$

donde $X_A$ y $X_B$ son las electronegatividades de los respectivos elementos.

Otro tipo de enlace mixto se produce con algunos elementos de los grupos 111 A, IVA y VA de la tabla periódica (es decir, B, Si, Ge, As, Sb, Te, Po y At). En estos casos, los enlaces interatómicos son mezclas de enlaces metálico y covalente, como se indica en la Figura 2.25«. Estos materiales, denominados *metaloides* o *semimetales,* presentan propiedades intermedias entre las de elementos metales y no metales. Además, para los elementos del Grupo IV, se aprecia una transición gradual de sus enlaces, desde covalente a metálico, con cl aumento de masa atómica dentro del grupo (hacia abajo en la columna). Asi, cl enlace de carbono (en el diamante) es puramente covalente, mientras que para el estaño y el plomo el tipo de enlace que se presenta es predominantemente metálico.

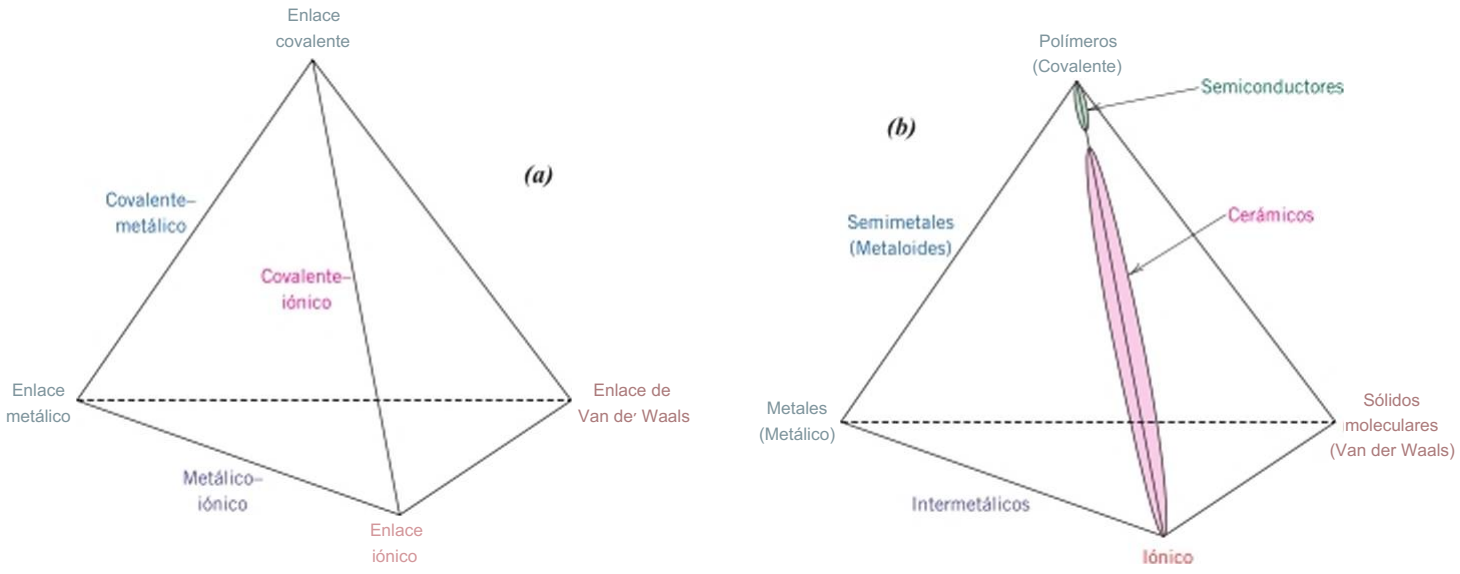



Figura 2.25 («) Tetraedro de enlaces: en cada vértice del tetraedro se indica uno de los cuatro tipos de enlace puros; en las aristas del tetraedro se indican tres tipos de enlaces mixtos. (/>) Tetraedro de materiales: correlación de cada clase de materiales (metales, cerámicos, polímeros, etc.) con su o sus tipos de enlace.

Los enlaces mixtos metálicos-iónicos se aprecian en los compuestos formados por dos metales, siempre que haya una diferencia significativa entre sus electronegatividades. Esto significa que hay transferencia de electrones asociada con el enlace, en tanto que hay un componente iónico. Además, cuanto mayor sea la diferencia de electronegatividades, tanto mayor será el carácter iónico. Así, por ejemplo, hay poco carácter iónico en el enlace de titanio-aluminio del compuesto intermetálico $TiAl_3$ porque las electronegatividades de Al y Ti son idénticas (1,5, véase Figura 2.9). Sin embargo, para $AuCu_3$ se aprecia un grado mucho mayor de carácter iónico, ya que la diferencia de electronegatividades entre el cobre y el oro es de 0,5.

### PROBLEMA RESUELTO 2.3

#### Cálculo del porcentaje de carácter iónico para un enlace C-H

Calcular el carácter iónico (% CI) de la unión interatómica que se forma entre átomos de carbono y de hidrógeno.

***Solución***

El % CI de un enlace entre dos átomos/iones, A y B (siendo A el más electronegativo) está en función de sus electronegatividades $X_A$ y $X_B$, de acuerdo con la Ecuación 2.16. Los valores de electronegatividad de C y H (véase Figura 2.9) son $X_c$ = 2,5 y X2,1 = „. Por lo tanto, el % CI se calcula según

$$\%IC = (1 - cxp[-(0,25)(A^{-}_{c} - )^2]\} \times 100$$

$$= \{1 - \exp[-(0,25)(2,5 - 2,l)^2]\} \times 100$$

$$= 3,9\%$$

Así, el enlace atómico C-H es, principalmente, covalente (96,1%).

## 2.9 MOLÉCULAS

Muchas moléculas comunes se componen de grupos de átomos unidos por fuertes enlaces covalcntcs, incluyendo moléculas diatómicas elementales ($F_2$, $O_2$, $H_2$, etc.) y una gran cantidad de compuestos ($H_2O$, $C()_2$, $HN()_5$, $C_6H_6$, $CH_4$, etc.). En los estados condcnsados, líquido y sólido, los enlaces entre moléculas son débiles, de tipo secundarios. En consecuencia, los materiales moleculares presentan puntos de fusión y temperaturas de ebullición relativamente bajos. La mayoría de los materiales que tienen moléculas pequeñas, compuestas de unos pocos átomos, son gases en condiciones ordinarias, o a temperatura y presión ambientales. Sin embargo, muchos polímeros modernos son materiales moleculares, compuestos de moléculas muy grandes, que pueden existir como sólidos y algunas de sus propiedades son fuertemente dependientes de la presencia de enlaces Van der Waals y enlaces de secundarios de hidrógeno.

## 2.10 CORRELACIONES ENTRE TIPO DE ENLACE Y CLASIFICACIÓN

En comentarios anteriores de este capítulo se han indicado algunas correlaciones entre el tipo de enlace y la clasificación de los materiales; a saber, enlace iónico (cerámicos), enlace covalente (polímeros), enlace metálico (metales) y enlace Van der Waals (sólidos moleculares). Estas correlaciones se muestran en el tetraedro de la Figura 2.256 y en el tetraedro de enlaces de la Figura 2.25tf, en el que se relacionan el tipo de enlace con las principales clases de materiales.[1]" También se incluyen aquellos materiales que tienen enlaces mixtos

"·Aunque la mayoría de los átomos en las moléculas del polímero se unen mediante enlaces covalcntcs, es normal que se formen enlaces de Van der Waals. Se ha optado por no incluir los enlaces de Van der Waals en polímeros porque son ////¿'?-moleculares (entre las moléculas) y no son enlaces principales /nín/moleculares (dentro de las moléculas).

(intermetálicos y semimetales) y se menciona el enlace mixto iónico-covalente para los cerámicos.

El tipo de enlace predominante para materiales semiconductores es covalente, con la posibilidad de una cierta contribución iónica.

## RESUMEN

**Electrones en átomos**

- Los dos modelos atómicos son el de Bohr y el de la mecánica ondulatoria. Mientras que el modelo de Bohr supone que los electrones son partículas que orbital! alrededor del núcleo en regiones discretas, en la mecánica ondulatoria se considera que los electrones están en forma de onda y sus posiciones se contemplan en términos de distribución de probabilidad.
- Las energías de los electrones están *cuantificadas,* es decir, sólo están permitidos valores determinados de energía.
- Los cuatro números cuánticos para los electrones son /?, /, *m¡* y /»,, e indican, respectivamente, el tamaño del orbital electrónico, la forma del orbital, el número de orbitales electrónicos y el momento de giro.
- De acuerdo con el principio de exclusión de Pauli, cada estado electrónico puede acomodar un máximo de dos electrones, que deben tener espines opuestos.
- Los elementos de cada una de las columnas (o grupos) de la tabla periódica se caracterizan por disponer de configuraciones electrónicas iguales. Así, por ejemplo, el Grupo 0 de los gases nobles, presenta una configuración en la que se han completado las capas electrónicas; los elementos del Grupo IA (metales alcalinos) tienen un electrón más que los que completan niveles inferiores.

**Fuerzas y energías de enlace**

- *Fuerza de enlace* y *energía de enlace* son conceptos que están relacionados entre sí de acuerdo con las ecuaciones 2.5« y *2.5b.*
- Las energías netas, atractivas y repulsivas para dos átomos o iones dependen de la distancia interatómica, tal como se indica en el esquema de la Figura 2.1 *Oh.*
- A partir del gráfico de fuerza de enlace frente a distancia interatómica para dos átomos/iones, la distancia de equilibrio corresponde al valor de fuerza cero.
- A partir del gráfico de energía potencial de enlace frente a distancia interatómica para dos átomos/iones, la energía de enlace corresponde al valor mínimo de la curva.

**Enlaces interatómicos principales**

- Para los enlaces iónicos, los iones cargados eléctricamente se forman a partir de la transferencia de electrones de valencia de un átomo a otro.
- La fuerza de atracción entre dos iones aislados que tienen cargas opuestas puede calcularse utilizando la Ecuación 2.13.
- Cuando el enlace es covalente, hay intercambio de electrones de valencia entre átomos adyacentes.
- Los orbitales electrónicos de algunos enlaces covalentes pueden solaparse o hibridar. La hibridación de orbitales .$- y orbitales *p* para formar orbitales $sp^y$ y $sp^2$ se ha comentado para el carbono. Las configuraciones de estos orbitales híbridos también se han comentado en este tema.
- En el enlace metálico, los electrones de valencia forman una “nube de electrones”, que está uniformemente dispersa alrededor de los núcleos de iones metálicos y actúa como un ‘ligante ” entre estos núcleos.

**Enlaces secundarios o de Van der Waals**

- Los enlaces de Van der Waals, relativamente débiles, son el resultado de la existencia de fuerzas de atracción entre dipolos eléctricos, que pueden ser inducidos o permanentes.
- Para moléculas altamente polares se forman enlaces de hidrógeno, cuando el hidrógeno presenta enlace covalente con un elemento no metálico como, por ejemplo, flúor.

**Enlaces mixtos**

- Además de los enlaces de Van der Waals y los tres tipos de enlace primarios, existen enlaces mixtos covalente-iónicos, covalente-metálicos e iónico-metálicos.
- El porcentaje de carácter iónico (% IC) de un enlace entre dos elementos (A y B) depende de sus clcctroncgatividadcs *(X)* de acuerdo con la Ecuación 2.16.

**Correlaciones tipo de enlace-propiedades de materiales**

- Se aprecian correlaciones entre el tipo de enlace y la clase de material:

Polímcros-covalcntcs

Metales-metálicos

Cerámica-iónico/mixto iónico-covalente

Sólidos moleculares-Van der Waals

Scm i meta les- m i xto co va lente-metá 1 icos

Intermctálicos-mixto metálico-iónico

## Términos y conceptos importantes

Configuración electrónica
Dipolo (eléctrico)
Electrón de valencia
Electronegativo
Electropositivo
Energía de enlace
Enlace covalcntc
Enlace de hidrógeno
Enlace iónico
Enlace metálico
Enlace primario
Enlace secundario
Enlace Van der Waals
Estado electrónico
Estado fundamental
Fuerzas de Coulomb
Isótopo
Mecánica cuántica
Modelo atómico de Bohr
Modelo de la mecánica ondulatoria
Mol
Molécula polar
Número atómico (Z)
Numero cuántico
Peso atómico *(A)*
Principio de exclusión de Pauli
Tabla periódica
Unidad de masa atómica (urna)

## REFERENCIAS

Buena parte del material de este capítulo se ha contemplado en textos de química de nivel universitario. Se indican, como referencia, dos de ellos

Ebbing, D. D., S. D. Gammon y R. O. Ragsdale, *Essentials of General Chemistry,* 2nd edition, Ccngagc Learning, Boston, MA, 2006.

Jespersen, N. D, J. E. Brady y A. Hyslop, *Chemistry: Matter and Its Changes,* 6th edition, Wiley, Hoboken, NJ, 2012.

## CUESTIONES Y PROBLEMAS

### *Conceptos fundamentales*

### *Electrones en átomos*

2.1 Citar la diferencia existente entre masa atómica y peso atómico.

2.2 El cromo tiene cuatro isótopos naturales: 4,34% de $^{50}Cr$, con un peso atómico de 49,9460 urna; 83,79% de $^{52}Cr$, con un peso atómico de 51,9405 urna; 9,50% de $^{53}Cr$, con un peso atómico de 52,9407 urna; y 2,37% de $^{54}Cr$, con un peso atómico de 53,9389 urna. A partir de estos datos, confirmar que el peso atómico promedio de Cr es igual a 51,9963 urna.

2.3 (a) ¿Cuántos gramos hay en una urna de un material?

(b) Mol, en el contexto de este libro, hace referencia a unidades de mol-gramo. Sobre esta base, ¿cuántos átomos hay en un mol-gramo de una sustancia?

2.4 (a) Citar dos conceptos importantes de mecánica cuántica relacionados con el modelo atómico de Bohr.

(b) Citar dos otros conceptos importantes que hayan resultado del modelo atómico de onda mecánica.

*Nota:* En cada capítulo, la mayoría de los términos que figuran en la sección Términos y conceptos importantes se definen en el Glosario del Apéndice E. Los otros términos son lo suficientemente importantes como para justificar el tratamiento en una sección completa del texto y se pueden localizar en la Tabla de contenidos o el índice.

**2.5** En relación con los electrones y los estados electrónicos, especificar qué indica cada uno de los cuatro números cuánticos.

**2.6** Los valores permitidos para los números cuánticos de los electrones son los siguientes:

/? = 1,2,3,...

/= 0, 1,2,3,...,/? - 1

*m!* = 0, ±1, ±2, ±3,..., ±/

= ±|

Las relaciones entre *n y* las designaciones de los niveles están indicadas en la Tabla 2.1, relacionadas con los subniveles,

/ = 0 corresponde a un subnivel .$·

/ = 1 corresponde a un subnivel *p*

*1 = 2* corresponde a un subnivel *d*

/ = 3 corresponde a un subnivel /‘

Para el nivel *K,* los cuatro números cuánticos, para cada uno de los dos electrones del estado ls·, en el orden de *nlm¡ni*$_{s>}$ son 10016 y 100 (-·A). Escribir los cuatro números cuánticos para todos los electrones en los niveles *L y M,* indicando cuáles corresponden a los subniveles *s.p y d.*

**2.7** Indicar la configuración electrónica para los iones siguientes: $Fc^{2+}$, $Al^{u}$, $Cu^{+}$, $Ba^{2+}$, Br, $O^{2-}$, $Fe^{3+}$ y $S^{2-}$.

**2.8** El cloruro de sodio (NaCl) presenta predominantemente enlace iónico. Los iones Na’ y Cl" tienen configuraciones electrónicas idénticas a las de dos gases nobles, ¿qué gases son?

## *La tabla periódica*

**2.9** Con respecto a la configuración electrónica, ¿qué tienen en común todos los elementos del grupo VIIA de la tabla periódica?

**2.10** ¿A qué grupo de la tabla periódica pertenecería un elemento con número atómico 114?

**2.11** Sin consultar la Figura 2.6 o la Tabla 2.2, determinar si cada una de las siguientes configuraciones electrónicas corresponde a un gas inerte, a un halógeno, a un metal alcalino, a un metal alcalinotérreo, o a un metal de transición. Justificar las opciones.

**(a)** $l5^{2}25^{2}2//^{1}35^{2}3//'3í/^{7}4.y^{2}$

**(b)** $l.v^{2}2.s3'//^{2}2^{-}.s'^{2}3p^{6}$

(c) $ls^{2}2s^{2}2p^{5}$

(d) $l5^{2}25^{2}2p^{6}3í^{2}$

(e) $l.y^{2}2.r2//'3.y^{2}3/A3í/^{2}4.y^{2}$

**(f)** $Lr2.v^{2}2p^{6}3.r3//'4.s\cdot^{1}$

**2.12** **(a)** ¿Qué subnivel electrónico se completa en los elementos de la serie de tierras raras en la tabla periódica?

**(b)** ¿Qué subnivel electrónico se completa en los elementos del grupo de los actínidos?

## *Fuerzas de enlace y energías*

**2.13** Calcular la fuerza de atracción entre un ion K y un ion $O^{2}$ cuyos centros están separados por una distancia de 1,6 nm.

**2.14** La energía potencial neta entre dos iones adyacentes, $E_N$, puede estar representada por la suma de las Ecuaciones 2.9 y 2.11, es decir,

£.v “----------$\frac{A}{r}\frac{B}{r}$h~ (2.17)

Calcular la energía de enlace $£_0$ en términos de los parámetros *A,Byn* utilizando el procedimiento siguiente:

**1.** Derivar la relación de $£_{jV}$ respecto a r, y luego igualar el valor resultante de la expresión a cero, para determinar el valor mínimo £„ en el mínimo de la curva $£_{>v}$/r.

**2.** Identificar el valor de r, en términos de *A, B* y //, que conduce a /", la distancia interiónica de equilibrio.

**3.** Determinar £„ en la expresión mediante la sustitución de $r_0$ en la Ecuación 2.17.

**2.15** Para un par de iones $K^{+}$ y CE, las energías de atracción y repulsión $E_A$ y $E_R$, respectivamente.

5,86 x 10 $^{6}$

---

Para estas expresiones, las energías se indican en electronvoltios para el par $K^{+}$-C1" par, y *r* es la distancia en nanómetros. La energía neta $E_N$ es sólo la suma de las dos expresiones anteriores.

**(a)** Superponer, en un único gráfico, $£_{jV}$, *ER y* $E_A$ en función de /⁻ hasta 1,2 nm.

**(b)** Sobre la base de este gráfico, determinar (i) la distancia de equilibrio $r_0$ entre los iones K* y C1 y (ii) la magnitud de la energía de enlace $£_0$ entre los dos iones.

(c) Determinar matemáticamente los valores de /·$_0$ y £<j, partiendo de los resultados obtenidos en el problema 2.14, y comparar estos resultados con los gráficos del apartado (b).

**2.16** Considerar un par iónico hipotético X -Y⁻ para el cual los valores de espaciado interatómico y de energía de enlace valen 0,38 nm y 6,13 cV,

respectivamente. Si se sabe que $n$ en la ecuación 2.17 tiene un valor de 10, y utilizando los resultados del problema 2.14, determinar las expresiones explícitas para las energías atractiva y repulsiva, $E_A$ y $E_R$ de las ecuaciones 2.9 y 2.11.

**2.17** El potencial de energía neta $E_N$ entre dos iones adyacentes se representa a veces con la expresión

$$= \frac{}{r} + D \exp\left(\frac{}{p}\right) \qquad (2.18)$$

en la que $r$ es la separación interiónica y C, $D$ y $p$ son constantes cuyos valores dependen del material correspondiente.

**(a)** Deducir una expresión para la energía de enlace, $E_{\ell}$, en términos de la distancia de separación interiónica de equilibrio, $r_0$. Para calcular los valores de las constates $D$ y $p$ se puede utilizar el procedimiento siguiente:

1 Derivar $E_{lV}$ respecto are igualar la expresión resultante a cero.

**2** Resolver el sistema para $C$ en función de $D$, $p$ y '*o·

**3** Determinar la expresión para $E_o$ por sustitución de C en la ecuación 2.18.

**(b)** Obtener una expresión para $E_o$ en términos de $r_0$, $C$ y $p$ utilizando un procedimiento análogo al esbozado en el apartado (a).

## Enlaces interatómicos principales

**2.18** **(a)** Citar brevemente las principales diferencias entre enlace iónico, covalcntc y metálico.

**(b)** Exponer el principio de exclusión de Pauli.

**2.19** Hacer un diagrama de energía de enlace frente a la temperatura de fusión para los metales enumerados en la Tabla 2.3. Utilizar esta gráfica para obtener una aproximación de la energía de enlace para el cobre, que tiene una temperatura de fusión de 1084 °C.

**2.20** Usando la Tabla 2.2, determinar el número de enlaces covalcntes posibles para los átomos de los siguientes elementos: germanio, fósforo, selenio y cloro.

## Enlaces secundarios o Van der Waa/s

**2.21** Explicar por qué el fluoruro de hidrógeno (HF) tiene una temperatura de ebullición (19,4 °C) mayor que la del cloruro de hidrógeno (HC1, -85 °C), a pesar de HF tiene un menor peso molecular.

## Enlaces mixtos

**2.22** Calcular el porcentaje de carácter iónico de los enlaces interatómicos de los compuestos siguientes: $TiO_2$, ZnTe. CsCI, InSb y $MgCl_2$.

## Correlaciones tipo de enlace-clasificación de materiales

**2.23** Indicar qué tipo o tipos de uniones se esperarían para cada uno de los siguientes materiales: latón (aleación cobre-zinc), caucho, sulfuro de bario (BaS), xenón sólido, bronce, nylon y fosfuro de aluminio (A1P).

## Problemas de hoja de cálculo

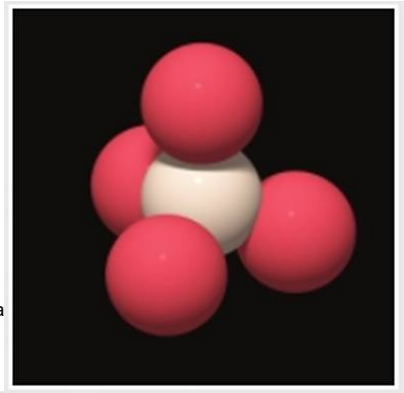
2.1HCGenerar una hoja de cálculo que permita recoger valores de /1, $B$ y $n$ (Ecuación 2.17), y luego hacer lo siguiente:

**(a)** Dibujar un gráfico de energía potencial frente a la separación interatómica para dos átomos/iones, así como las cun as de energía neta ($E_{jV}$), de atracción ($E_4$) y repulsión ($E_R$\

**(b)** Determinar el espaciado de equilibrio ($r_„$) y la energía de unión ($E_o$).

2.2HCGcncrar una hoja de cálculo que calcule el porcentaje de carácter iónico del enlace entre los átomos de dos elementos, considerando sus valores de electronegatividad.

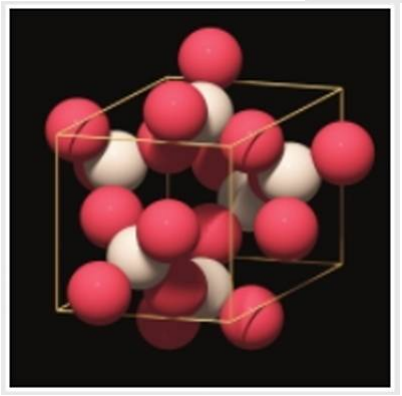
# Capítulo 3 Fundamentos de cristalografía



(a)

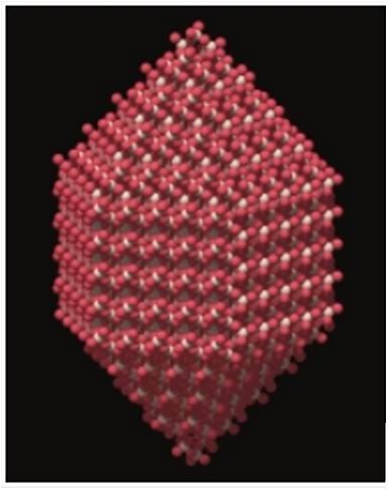
L■ as ilustraciones muestran la estructura de cuarzo ($SiO_2$) desde tres perspectivas dimensionales diferentes. Las bolas blancas y rojas representan, respectivamente, los átomos de silicio y de oxígeno.

(a) Representación esquemática de la unidad estructural básica del cuarzo (y de todos los silicatos). Cada átomo de silicio está unido y rodeado por cuatro átomos de oxígeno, cuyos centros están situados en los vértices de un tetraedro. Químicamente, esta unidad se representa como SiO^-.



(A)

(£>) Esquema de una celda unitaria para el cuarzo, que se compone de varios tetraedros S1O4"interconectados.



(<-')

(c) Diagrama esquemático que muestra un gran número de tetraedros $S1O4^-$ interconectados. La forma de esta estructura es característica para un monocristal de cuarzo.

*(d)*

(d) Fotografía de dos monocristales de cuarzo. Es preciso destacar que la forma del cristal grande de la imagen tiene una forma similar a la de la estructura que se muestra en (c).

## POR QUÉ ESTUDIAR *Fundamentos de cristalografía?*

Las propiedades de algunos materiales están directamente relacionadas con sus estructuras cristalinas. Por ejemplo, el magnesio y el berilio puros y no deformados, con una estructura cristalina determinada, son mucho más frágiles (es decir, se rompen bajo grados menores de deformación) que los metales puros y no deformados, tales como oro y plata, que tienen otra estructura cristalina (véase Sección 9.4).

Además, existen diferencias significativas entre los materiales cristalinos y no cristalinos, aunque tengan la misma composición química. Por ejemplo, los cerámicos y los polímeros no cristalinos normalmente son transparentes, mientras que estos mismos materiales, en su forma cristalina (o semicristalina), tienden a ser opacos o, en el mejor de los casos, translúcidos.

### Objetivos de aprendizaje

Después de estudiar este capítulo, se debería poder hacer lo siguiente:

1. Describir la diferencia, para estructuras atómicas o moleculares, entre materiales cristalinos y no cristalinos.
2. Considerando índices en tres direcciones, esbozar las direcciones correspondientes a estos índices dentro de una celda unitaria.
3. Especificar los índices de Miller para un plano comprendido en una celda unitaria.
4. Distinguir entre materiales monocristalinos y materiales policristalinos.
5. Definir *isotropia* y *anisotropia* con respecto a las propiedades de los materiales.

## 3.1 INTRODUCCIÓN

El Capítulo 2 se ha ocupado, principalmente, de los distintos tipos de enlace atómico, que están determinados por las estructuras electrónicas de los átomos individuales. Este capítulo se centra en el siguiente nivel de la estructura de los materiales: la disposición adoptada por los átomos en el estado sólido. En este contexto, se introducen conceptos de cristalinidad y no-cristalinidad. Para los sólidos cristalinos, se presenta el concepto de estructura cristalina, especificado en términos de la celda unitaria. Se explica el esquema por el cual se expresan coordenadas de puntos, direcciones y planos. Se consideran los materiales como monocristales, materiales policristalinos y materiales no cristalinos.

# Estructuras cristalinas

## 3.2 CONCEPTOS FUNDAMENTALES

cristalino

Los materiales sólidos se pueden clasificar de acuerdo con la regularidad con que los átomos o iones se sitúan unos respecto de otros. En un material cristalino los átomos se sitúan en una disposición repetitiva o periódica a lo largo de grandes distancias atómicas, siguiendo una paula ordenada de largo alcance. Durante la solidificación, los átomos se colocan siguiendo un patrón tridimensional repetitivo, en el que cada átomo está unido a sus átomos vecinos. Todos los metales, muchos materiales cerámicos y ciertos polímeros forman estructuras cristalinas en condiciones normales de solidificación. Aquellos materiales que no cristalizan, o no adoptan este orden atómico de largo alcance, se denominan materiales *no cristalinos* o *amorfos* y se discuten brevemente al final de este capítulo.

estructura cristalina

Algunas de las propiedades de los sólidos cristalinos dependen de la estructura cristalina del material, es decir, de la ordenación espacial de átomos, iones o moléculas.

Hay una cantidad enorme de estructuras cristalinas diferentes, todas con orden atómico de largo alcance, desde estructuras relativamente simples para los metales, a extremadamente complejas, como se aprecia en algunos materiales cerámicos y poliméricos. El presente

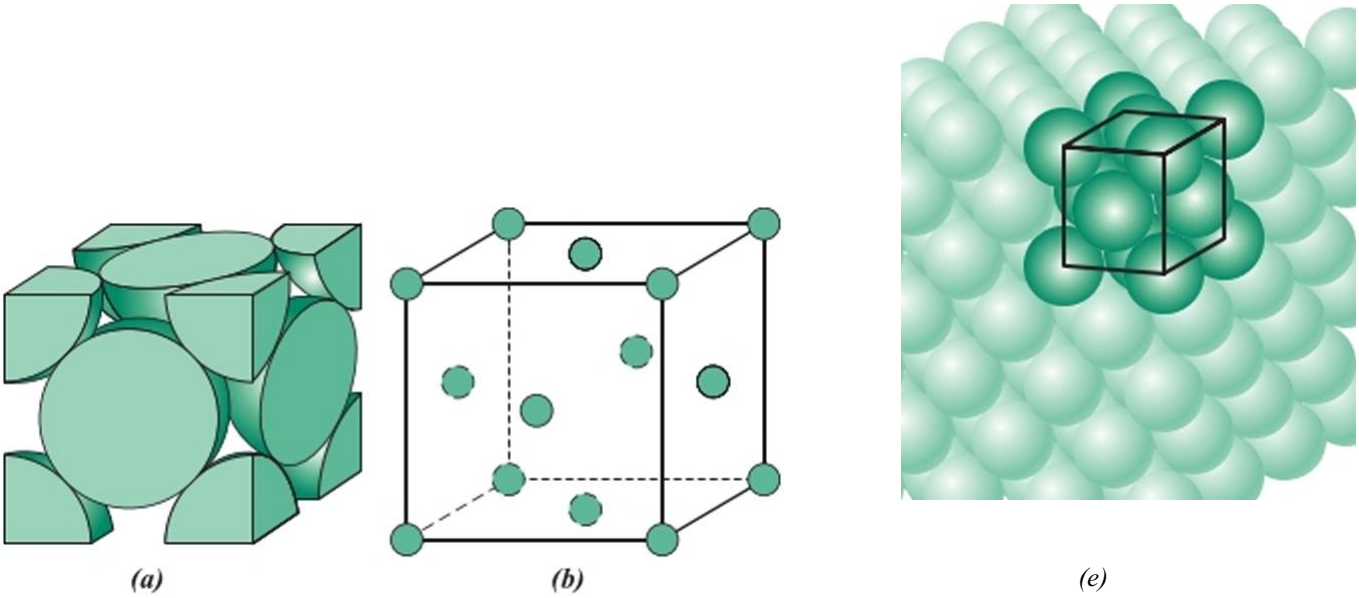



Figura 3.1 Para la estructura cristalina cúbica centrada en las caras, *(a)* representación de celda unitaria con esferas rígidas, (ó) celda unitaria de esferas reducidas y (c) agregado de muchos átomos. [Figura (c) adaptada de G. W. Moffatt, W. G. Pearsall y J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials,* Vol. I, *Structure,* p. 51. Copyright © 1964 por John Wiley & Sons, New York.]

análisis se ocupa de los conceptos fundamentales de los sólidos cristalinos, y el Capítulo 4 está dedicado a las estructuras cristalinas de los metales, cerámicos y polímeros.

Cuando se describen estructuras cristalinas, los átomos (o iones) se consideran esferas rígidas que tienen diámetros bien definidos. Este es el denominado *modelo atómico de esfera rígida* en el que las esferas representan átomos vecinos en contacto. Un ejemplo del modelo de esferas solidas que representa la disposición atómica de algunos de los metales elementales comunes, se muestra en la Figura 3.1a. En este caso particular, todos los átomos son idénticos. A veces el término red se utiliza en el contexto de estructuras cristalinas; en este sentido una *red* significa una disposición tridimensional de puntos que coinciden con las posiciones de los átomos (o centros de las esferas).

red

## 3.3 CELDAS UNITARIAS

El orden atómico en sólidos cristalinos indica qué grupos pequeños de átomos forman un patrón repetitivo. Es por ello que, en la descripción de estructuras cristalinas, a menudo es conveniente subdividir la estructura en entidades pequeñas que se repiten, denominadas celdas unitarias. Las celdas unitarias de la mayoría de las estructuras cristalinas son paralelepípedos o prismas con tres conjuntos de caras paralelas, uno de los cuales se dibuja dentro del agregado de esferas (véase Figura 3.1c) que, en este caso, es un cubo. La celda unitaria se elige para representar la simetría de la estructura cristalina, de manera que todas las posiciones de los átomos de un cristal pueden ser generados por las traslaciones de la celda unitaria a lo largo de los ejes. Así, pues, la celda unitaria es la unidad estructural fundamental y define la estructura cristalina mediante su geometría y por las posiciones de los átomos que la componen. Es aconsejable que los vértices de los paralelepípedos coincidan con las esferas rígidas que representan los átomos. Aunque se pueda elegir más de una celda unitaria para representar una determinada estructura cristalina en particular, generalmente se considera la celda unitaria que tiene el nivel más alto de simetría geométrica.

celda unitaria celdas unitarias

## 3.4 SISTEMAS CRISTALINOS

Existen muchas estructuras cristalinas diferentes y es conveniente agruparlas según las configuraciones de celda unitaria y/o la disposición atómica. Uno de estos esquemas se basa en la geometría de la celda unitaria, es decir, en la forma de la celda unitaria paralelepipédica correspondiente, sin tener en cuenta las posiciones atómicas en la celda. En estas condiciones, se estableció un sistema de coordenadas *xyz* con su origen en uno de los vértices de la celda unitaria y en el que cada uno de los ejes *x,* y y *z* coincide con uno de las tres aristas del paralelepípedo, que salen de este vértice, como se ilustra en la Figura 3.2. La geometría de la celda unitaria se define en términos de seis parámetros: las tres longitudes de arista *a, h y* c, y los tres ángulos interaxiales, a, // y *y.* Estos se muestran también en la Figura 3.2, y en ocasiones suelen denominarse parámetros de red de la estructura cristalina.

parámetro de red

Partiendo de esta base, hay siete combinaciones diferentes posibles de *a, by c y «, p* y, cada una de las cuales representa un sistema cristalino distinto. Estos siete sistemas cristalinos son: cúbico, tetragonal, hexagonal, ortorrómbico, romboédrico[1], monoclínico y triclínico. Las relaciones entre los parámetros de red y los esquemas de cada modelo de celda unitaria, para cada sistema cristalino, están representados en la Tabla 3.1. El sistema cúbico, para el cual *a=b=cya=p=y=* 90°, es el que tiene mayor grado de simetría. La simetría desaparece en el sistema triclínico, ya que *a í b t c y a t p í y.*

sistema cristalino

*Autoevaluación* 3.7 ¿Cuál es la diferencia entre estructura cristalina y sistema cristalino?

(Respuesta en www.reverte.com/microsites callister2e).

Figura 3.2 Representación de una celda unitaria con ejes de coordenadas x, v y z, mostrando las longitudes axiales (i/, *b* y c) y los ángulos interaxiales (a, *p y y).*

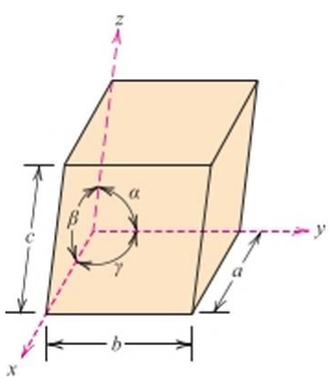
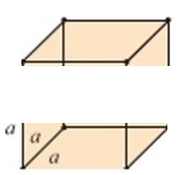
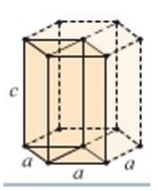


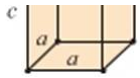
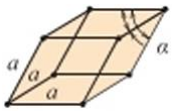
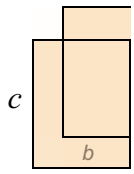
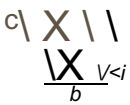

Tabla 3.1 Relaciones entre parámetros de red y esquemas que representan las geometrías de las celdas unitarias para los siete sistemas cristalinos

| Sistema cristalino | Relaciones axiales | Ángulos interaxiales | Geometría celda unitaria |
|---|---|---|---|
| Cúbico | « = /> = <? | «=/? = y=90° |  |
| Hexagonal | *a* = *b*± *c* | *a*=*p*=^\|*y*= !20° |  |

*(continúa)*

[1]También llamado *trigonal.*

Tabla 3.1 *{Continuación)*

| Sistema cristalino | Relaciones axiales | Angulos interaxiales | Geometría celda unitaria |
|---|---|---|---|
| Tetragonal | | |  |
| Romboédrico (Trigonal) | | |  |
| Ortorrómbico | *a tb te* | *a-y-* 90°^ *[Ì* |  |
| Monoclínico | *at bt c* | *a = y = 90°tfi* |  |
| Triclínico | *a tbt c* | *atPtyt90°* | |

# Coordenadas cristalográficas, direcciones y planos

Cuando se trata de materiales cristalinos, a menudo se hace necesario especificar un punto particular dentro de una celda unitaria, o una dirección cristalográfica, o algunos planos cristalográficos. Convencionalmente se establece que para designar puntos, direcciones y planos de la red se utilizan tres números, o índices. Los valores de los índices se determinan basándose en un sistema de coordenadas cuyo origen está situado en un vértice de la celda unitaria y cuyos ejes de coordenadas (x, *y* y z) coinciden con las aristas de la celda unitaria, como se muestra en la Figura 3.2. En los sistemas cristalinos hexagonal, romboédrico, monoclínico y triclínico, los tres ejes *no* son perpendiculares entre sí, como sería en un esquema de coordenadas cartesianas habitual.

## 3.5 COORDENADAS PUNTUALES

En ocasiones es necesario especificar una posición de la red dentro de una celda unitaria. Esto es posible mediante tres índices de coordenadas puntuales, </. r y .y, que son múltiplos fraccionarios de las longitudes de las aristas de la celda unitaria *(a, b* y c). Así, *q* es una extensión fraccionada de *a* a lo largo del eje x, *r* es también una extensión fraccionada de *b* a lo largo del eje y y lo mismo sucede para .y, según

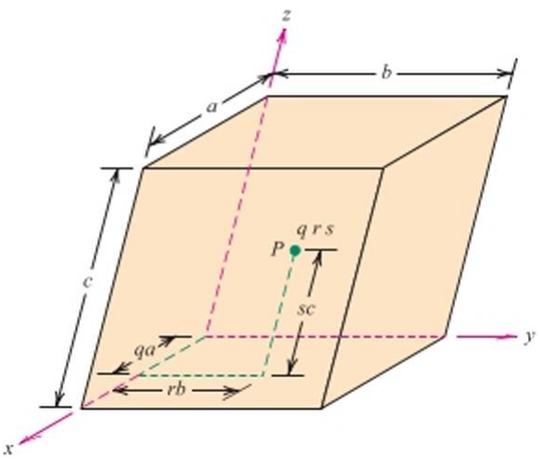
$$qa = \text{posición de la red respecto al eje } x \qquad (3.1\text{ a})$$

$$rb = \text{posición de la red respecto al eje y} \qquad (3.\text{Ib})$$

$$se = \text{posición de la red respecto al eje } z \qquad (3.1\text{c})$$

Para ilustrar esta descripción es preciso considerar la celda unitaria de la Figura 3.3, con el origen del sistema de coordenadas xyz situado en un vértice de la celda unitaria, y un lugar de la red situado en el punto *P.* Se puede apreciar cómo la localización de *P* está relacionada con los productos de las coordenadas de los índices (5, *q* y r) y las longitudes de las aristas de la celda unitaria.[2]

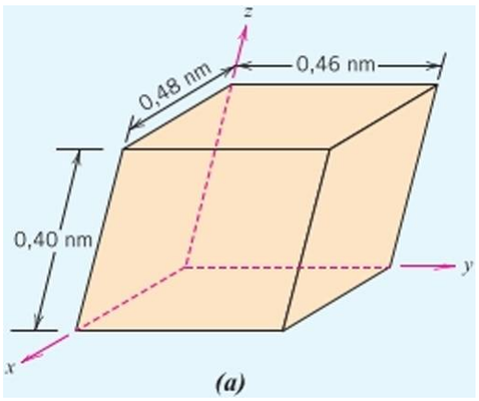
Figura 3.3 Determinación de las coordenadas ¿/, r y *s* para el punto *P* dentro de la celda unitaria. La coordenada *q* (que es un valor de fracción) corresponde a la distancia *qa* lo largo del eje x, donde *a* es la longitud de borde de la celda unitaria. Las respectivas coordenadas r y 5, para los ejes y y *z* se determinan de manera similar.

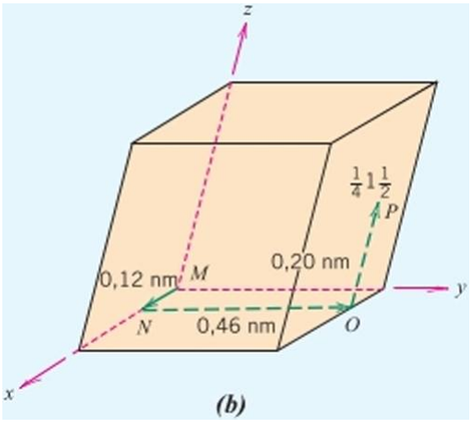



### PROBLEMA RESUELTO 3.1

#### Localización de un punto de coordenadas específicas

Localizar el punto de coordenadas | 1 | en la celda unitaria que se muestra en el esquema adjunto *(a).*




[2]Se ha optado por no separar los índices *r* y .y por comas o por cualquier otro signo de puntuación (que es la convención habitual).

*Solución*

A partir del esquema (a), se determina que las longitudes de las aristas de la celda unitaria son: $a$ = 0,48 nm, $b$ = 0,46 nm y $c$ = 0,40 nm. Además, siguiendo la discusión anterior, los tres índices de coordenadas puntuales son $q$ =■ |, $r$ = 1, $y$ $s$ = Se utilizan las Ecuaciones 3.1« a 3.1c para determinar posiciones de red para este punto de la siguiente manera:

posición de la red respecto al eje $x = qa$

= (| ’ $a$ = |(0,48 nm) = 0,12 nm

posición de la red respecto al eje $y = rb$

= (1)6 = (!)(0,46 nm) = 0,46 nm

posición de la red respecto al eje z = se

= (|)e = (|)(0,40nm) = 0,20 nm

Para localizar el punto que tiene estas coordenadas dentro de la celda unitaria, considerar primero el eje A- y mover, desde el origen (punto A/), 0,12 nm a lo largo del eje $x$ (hasta el punto /V), como se muestra en (6). Del mismo modo, considerando el eje y, desplazar 0,46 nm desde el punto N, en paralelo al eje y, hasta llegar al punto *O.* Finalmente, desde esta posición, desplazar 0,20 nm en paralelo al eje z, hasta el punto *P,* nuevamente como se muestra en (6). Por lo tanto, el punto *P* corresponde al punto de coordenadas | I

## PROBLEMA RESUELTO 3.2

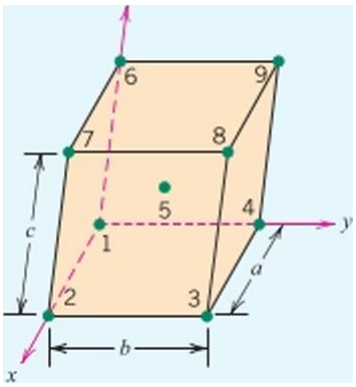
### Especificación de los índices de coordenadas de un punto

Especificar los índices de coordenadas puntuales de todos los puntos numerados de la celda unitaria de la ilustración adjunta.

*Solución*

Para esta celda unitaria, las coordenadas puntuales están ubicadas en los ocho vértices, con un solo punto en la posición central de la celda.

El punto I se encuentra en el origen del sistema de coordenadas, por tanto, sus índices de posición en la red, respecto a los ejes A-, y y z son 0«, 0/? y 0c, respectivamente. Y a partir de las ecuaciones 3.1« a 3.1c,




Posición de red respecto al eje x = 0« = $qa$

Posición de red respecto al eje j = 06 = $rb$

Posición de red respecto al eje z = Oe = $se$

La resolución de estas tres expresiones para los valores de los índices $q$, $r$ y 5, conduce a

$$= \hat{}=0$$
$$«$$
$$06$$

$$5 = \frac{}{c} = 0$$

Por lo tanto, el punto correspondiente es el punto 0 0 0.

Dado que el punto número 2 se encuentra a una distancia unidad de longitud de la arista de la celda a lo largo del eje x, sus índices de posición de red referentes a los ejes x, *y* y *z* son *a. Oh,* y 0c, y

índice de posición de red respecto del eje *x-a = qa*

índice de posición de red respecto del eje = *Oh = rh*

índice de posición de red respecto del eje *z* = 0c = *se*

Por lo tanto, se determina que los valores para los índices *q, r* y *s* son:

*q=\ r = 0* 5=0

Por lo tanto, el punto 2 es 1 0 0.

Este mismo procedimiento se lleva a cabo para los siete puntos restantes en la celda unitaria. Los índices puntuales para los nueve puntos del enunciado, se enumeran en la siguiente tabla:

| **Número de punto** *q r s* | | | |
|---|---|---|---|
| 1 | 0 | 0 | 0 |
| 2 | 1 | 0 | 0 |
| 3 | 1 | 1 | 0 |
| 4 | 0 | 1 | 0 |
| 5 | 1<br>2 | 1<br>2 | 1<br>2 |
| 6 | 0 | 0 | 1 |
| 7 | 1 | 0 | 1 |
| 8 | 1 | 1 | 1 |
| 9 | 0 | 1 | 1 |

## 3.6 DIRECCIONES CRISTALOGRÁFICAS

La *dirección cristalográfica* se define por una línea entre dos puntos, o un vector. Para determinar los tres índices dircccionalcs, se han de considerar los pasos siguientes:

1. En primer lugar, se ha de construir un sistema de coordenadas x-y-z. Resulta conveniente colocar el origen en una esquina de la celda unitaria.
2. Las coordenadas de dos puntos que se encuentran en el vector de dirección (referenciado con el sistema de coordenadas), se determinan como punto 1 (x!, z!) para la cola del vector, y punto 2 ($x_2$, $y_2$, $z_2$) para la cabeza del vector.
3. Las coordenadas del punto de la cola se restan de los valores indicados para el punto de la cabeza, es decir, $x_2$ -$x_x$,$y_2$ y $z_2$ -z!.
4. Los valores de estas diferencias entre coordenadas se normalizan (es decir, se dividen por) en términos de sus respectivos parámetros reticulares, *a, by c,* según

   $$\frac{x! - -^{Y}! \; y! - y! \text{ ^2 - z\backslash}}{abe}$$

   Lo cual conduce a un conjunto de tres números.
5. Si es necesario, estos tres números se multiplican o dividen por un factor común para reducirlos a los valores enteros más pequeños.
6. Los tres índices resultantes, no separados por comas, se colocan entre corchetes, así: [MVH″]. Los valores *u,* v y vv son números enteros que corresponden a las coordenadas normalizadas diferencias referidas a los ejes x, *y y* z, respectivamente.

En resumen, los índices w, v y w se determinan usando las siguientes ecuaciones:

$$u = \frac{/*2 -}{a} \tag{3.2a}$$

$$v = n \quad \frac{y! \sim .Ti}{Z>} \tag{3.2b}$$

$$w = n \quad \frac{¿2 - Z\backslash}{C} \tag{3.2c}$$

En estas expresiones, *n* es el factor que puede ser necesario para reducir ¿z, v y w a enteros.

Para cada uno de los tres ejes, hay coordenadas positivas y negativas. Por lo tanto, también se han de considerar los índices negativos, que se representan mediante una barra sobre el índice apropiado. Por ejemplo, la dirección [111] tiene un componente en la dirección *-y*. Además, cambiando los signos de todos los índices, se obtiene la dirección antiparalela, es decir, que la dirección [ 1T1 ] es directamente opuesta a [Til]. Si se ha de especificar más de una dirección (o plano) para una estructura cristalina particular, es imprescindible considerar una convención de signos positivos/negativos que, una vez establecida, no se pueda cambiar.

Las direcciones [100], [110] y [111] son direcciones importantes para las estructuras cúbicas y se han dibujado en la celda unitaria de la Figura 3.4.

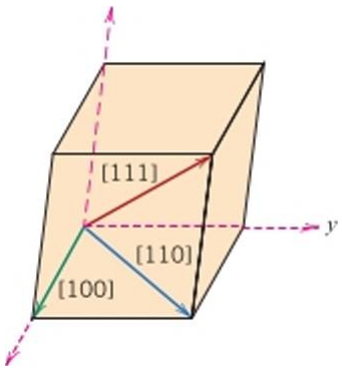
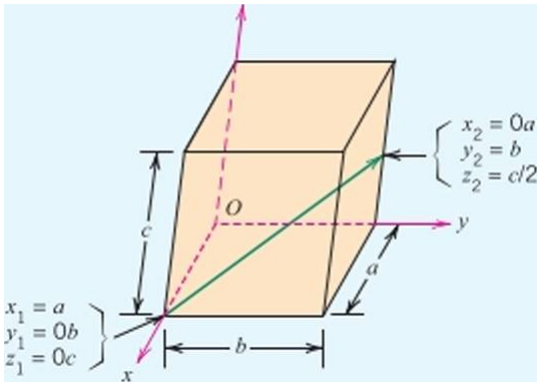



Figura 3.4 Direcciones [100], [ 110] *y* [ 111 ] dentro de una celda unitaria.

## PROBLEMA RESUELTO 3.3

### Determinación de índices direccionales

Determinar los índices de la dirección mostrada en la figura adjunta.




*Solución*

En primer lugar, se toma nota de las coordenadas de cabeza y cola del vector. A partir de la ilustración, las coordenadas de la cola son las siguientes:

$$x! = a \; y! = Oó \; z! = 0c$$

y para las coordenadas de la cabeza,

$$x_2 - 0¿7 \; y_2 = b \; z_2 = c/2$$

Ahora se toma el punto de coordenadas diferencias,

$$x_2 - A\,! = O¿/ - a = -a$$
$$y_2 - y_t = b — Qb = b$$
$$z_2 - z! = c/2 - 0c = c/2$$

Ahora se pueden utilizar las Ecuaciones 3.2a, 3.2b y 3.2c para calcular los valores de w, v y w. Sin embargo, y dado que la diferencia $z_2$ - ᶻi es igual a una fracción (c/2), a fin de tener valores enteros para los tres índices, es necesario asignar un valor de 2 a *n,* de modo que:

$$u = n\left(\frac{x_2 - x_1}{a}\right) = 2\left(\frac{-a}{a}\right) = -2$$

$$v = n\left(\frac{y_2 - y_1}{b}\right) = 2\left(\frac{b}{b}\right) = 2$$

$$w = n\left(\frac{z_2 - z_1}{c}\right) = 2\left(\frac{c/2}{c}\right) =$$

Finalmente, se agrupan los tres valores de los índices, -2, 2 y 1, entre corchetes, lo que conduce a [221] para indicar la dirección designada.[3]

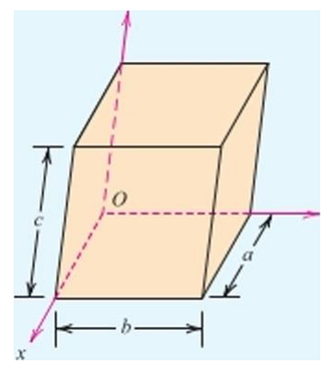
Este procedimiento se resume de la siguiente manera:

| | X | Jʻ | z |
|---|---|---|---|
| Coordenadas de cabeza de vector ($x_2$, $y_2$, $z_2$) | *0a* | *b* | c/2 |
| Coordenadas de cola del vector (x!, jʻ!, z!) | *a* | *0b* | 0c |
| Diferencia entre coordenadas | *-a* | *b* | c/2 |
| Valores calculados de w, v y w | *u* = -2 | *v = 2* | M* = 1 |
| Notación de la dirección | | [221] | |

## PROBLEMA RESUELTO 3.4

### Construcción de una dirección cristalográfica determinada

Dibujar una dirección [ 1 Tü] en el interior de la celda unitaria anexa, con la cola del vector situada en el origen del sistema de coordenadas, punto *O.*




*Solución*

Este problema se resuelve invirtiendo el procedimiento del ejemplo precedente. Así, para la dirección [110],

*u*= 1

v = -l

w = 0

Debido a que la cola del vector de dirección se localiza en el origen, las coordenadas de este punto son:

x! = Ofl

Jʻi = oz>

z! = 0c

Ahora, para resolver las coordenadas de cabeza del vector ($x_2$, ,V2 Y ᶻz), ˢᶜ utilizan las Ecuaciones 3.2a, 3.2b y 3.2c reordenadas, de modo que se introduce los valores de los tres índices

[3]Si estos valores w, v y Bʻ no son números enteros, es necesario elegir otro valor para *n.*

de dirección *(u,* v y vv) y las coordenadas de cola del vector. Tornando un valor de *n* igual a 1, porque los tres índices de dirección son números enteros, se tiene que

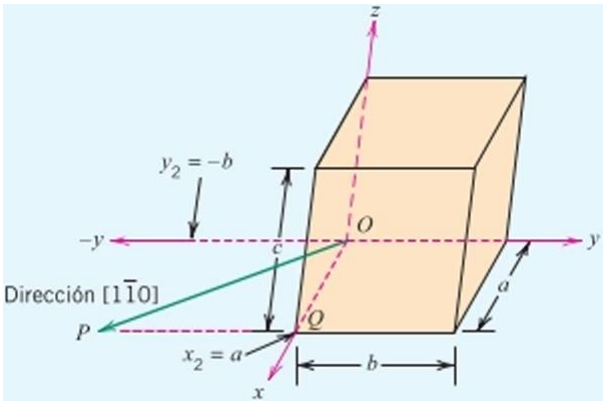
$$x_2 = ua + x! = (1\ )(a) + Qa - a$$

$$y_2 = vb + V! = (-1\ )(/>) + Oh = -b$$

$$z_2 = \quad + z! = (0)(c) + Oc = Oc$$

El proceso de configuración de este vector de dirección se muestra en la figura siguiente.

Dado que la cola del vector se coloca en el origen, se comienza en el punto marcado con *O* y desde aquí se inician los movimientos hasta la cabeza del vector. Debido a que la coordenada x del extremo del vector ($x_2$) es *a,* el punto *O* se desplaza *a* unidades a lo largo del eje x, hasta llegar al punto *Q.* Desde este punto, se desplaza *b* unidades paralelo al eje *-y,* hasta el punto P, ya que la coordenada ($y_2$) es *-b.* No hay componente *z* en el vector, ya que la coordenada $z_2$ es *Oc.* Por último, el vector correspondiente a la dirección [HO] se construye dibujando una línea desde el punto *O* al punto P, como se ha indicado en la ilustración.

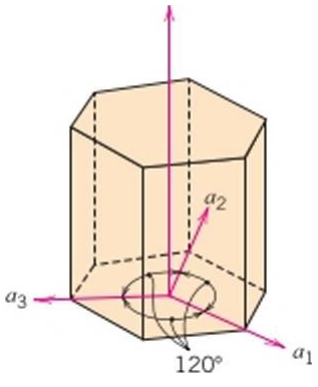



Para algunas estructuras cristalinas se pueden identificar diversas direcciones no paralelas, con índices diferentes, que son *cristalográficamente equivalentes,* lo que significa que la distancia entre átomos a lo largo de cada una de esas direcciones es la misma. Por ejemplo, en cristales cúbicos, todas las direcciones representadas por los siguientes índices, son equivalentes: [100], [100], [010], [010], [001] y [001]. Las direcciones equivalentes se agrupan en una Jami/ia de direcciones, denominada entre paréntesis angulares: {100). Además, las direcciones de cristales cúbicos que tienen los mismos índices sin tener en cuenta el orden o el signo, como [123] y [213], son equivalentes. Estas similitudes no son aplicables, en general, para otros sistemas cristalinos. Por ejemplo, para los cristales de simetría tetragonal, las direcciones [100] y [010] son equivalentes, pero [100] y [001] no lo son.

## Direcciones en cristales hexagonales

En los cristales que tienen simetría hexagonal surge el inconveniente de que algunas direcciones cristalográficas equivalentes no tienen el mismo conjunto de índices. Así, por ejemplo, la dirección [ 111 ] es equivalente a [TOl ], en lugar de serlo con cualquier dirección que combine valores de índices de 1 y -1. Esta situación se resuelve usando un sistema

Figura 3.5 Sistema de ejes de coordenadas para una celda unitaria hexagonal (esquema de Miller-Bravais).



de coordenadas de cuatro ejes, o sistema *Miller-Bravais.,* como el que se muestra en la Figura 3.5. Los tres ejes a!, $a_2$ y $a_2$ están contenidos dentro de un solo plano *(plano basal)* y están separados entre sí por ángulos de 120°. El eje *z* es perpendicular a este plano basal. Los indicadores de las direcciones, que se obtienen como se ha descrito anteriormente, se anotan mediante cuatro índices, [WV/M*]. Por convenio, se establece que los índices zz, v y / están relacionados con las diferencias de coordenadas de los ejes del plano basal, $a_h$ $a_2$ y ¿$z_3$, respectivamente, mientras que el cuarto índice se refiere al eje z.

La conversión del sistema de tres índices ai sistema de cuatro,

[IW] -> [zzv/vv]

se realiza utilizando las fórmulas siguientes:[4]

$$2)| = ''t7 - K) \quad (3.3a)$$

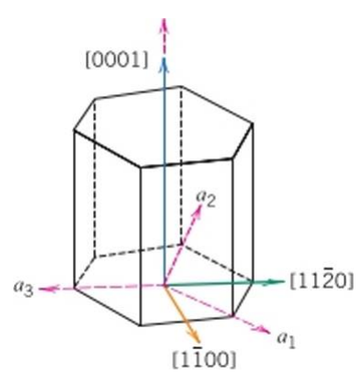
$$v = |(2K - U) \quad (3.3b)$$

$$/ = -(w + v) \quad (3.3c)$$

$$w = IV \quad (3.3d)$$

Los índices en mayúscula, *U, V y IV,* están asociados al esquema de tres índice (en lugar de las indicaciones w, v y w utilizadas anteriormente), mientras que las minúsculas zz, v, / y H′ se correlacionan con el sistema Miller-Bravais de cuatro índices. Por ejemplo, usando estas ecuaciones, la dirección [010] se convierte en [1210]. En la celda unitaria hexagonal de la Figura 3.6 se han dibujado varias direcciones.

Figura 3.6 Direcciones [0001 ], [ 1 100] y [ 1120] para el sistema cristalino hexagonal.




## PROBLEMA RESUELTO 3.5

### Determinación de los índices de una dirección para una celda unitaria hexagonal

Determinar los índices (según el sistema de cuatro índices) para la dirección mostrada en la figura adjunta.

*Solución*

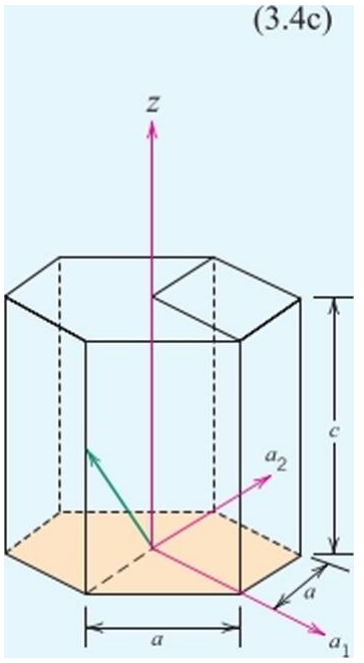
Lo primero que se ha de hacer es determinar los índices (7, *V y* IFpara el vector de referencia del esquema de tres ejes representado en el dibujo. En este caso, y modificando las Ecuaciones 3.2a, 3.2b y 3.2c, se tiene que:

[1]Reducción al conjunto de números enteros más bajo posible, como se ha discutido anteriormente.

$$U = n\left(\frac{a_1' - a_1''}{a}\right) \tag{3.4a}$$

$$\mathrm{r} = n\left(\frac{a_2' - a_2''}{a}\right) \tag{3.4b}$$

$$W = n\left(\frac{z' - z''}{c}\right) \tag{3.4c}$$




donde, las comillas y comillas dobles en ¿$z_b$ $a_2$ y z indican coordenadas de cabeza y cola de vector, respectivamente. Dado que el vector pasa por el origen, $a'' = a_2 = 0$<z y $z'' =$ Oc. Por otro lado, y siguiendo las indicaciones de la figura, las coordenadas de la cabeza del vector son:

$$a[ = Oa$$

$$a\text{->} = —a$$

$$z \qquad c$$

$$2$$

A la vista que $z'$ tiene un denominador de 2, se supone que $n = 2$, por tanto,

$$U = n\left(\frac{a_1' - a_1''}{a}\right) = 2\left(\frac{0a - 0a}{a}\right) = 0$$

$$V = n\left(\frac{a_2' - a_2''}{a}\right) = 2\left(\frac{-a - 0a}{a}\right) = -2$$

$$W = n\left(\frac{z' - z''}{c}\right) = 2\left(\frac{c/2 - 0c}{c}\right) =$$

Esta dirección se representa con los índices anteriores entre corchetes: [021].

Ahora, para convertir esta dirección de tres índices en un conjunto de índices de referencia según el esquema de cuatro ejes, se requiere el uso de las ecuaciones 3.3a-3.3d. Para esta dirección [021],

¿7=0 *V=-2* *IV* = \

y

2)| = ″l/ - K) = |[(2)(0) - (-2)] = |

V = y(2r — 17) = j[(2)(-2) - 0] =

$$= -\left(\frac{2}{3} - \frac{4}{3}\right) = \frac{2}{3}$$

*w* = *W* = 1

Multiplicando los índices anteriores por 3, quedan reducidos al conjunto de valores más bajo que representa esta dirección, con valores de zz, v, *t* y vv de 2, -4, 2 y 3, respectivamente. Por tanto, el vector de dirección que se muestra en la figura es [2423].

## 3.7 PLANOS CRISTALOGRÁFICOS

Las orientaciones de los planos en una estructura cristalina se representan de una manera similar a las direcciones. Una vez más, se parte de la celda unitaria con los tres ejes del sistema de coordenadas en sus direcciones principales, como se representa en la Figura 3.2.

índices de Miller

En todos los sistemas cristalinos, salvo en el hexagonal, los planos cristalográficos se especifican entre paréntesis mediante tres índices de Miller, *(hkl)*. Todos los planos paralelos entre sí son equivalentes y tienen índices idénticos. El procedimiento utilizado para determinar los valores de los índices /?, *k* y / es el siguiente:

1. Si el plano pasa por el origen seleccionado, se traza otro plano paralelo, dentro de la celda unitaria, con una adecuada traslación, o se escoge un nuevo origen en el vértice de otra celda unitaria?
2. El plano cristalográfico corta cada uno de los tres ejes o es paralelo a alguno de ellos. Las coordenadas de las intersecciones del plano cristalográfico con cada uno de los ejes se determinan, respecto al origen del sistema de coordenadas, mediante los valores *A, B* y C (en referencia a los ejes x, y y *z,* respectivamente).
3. Se escriben los números recíprocos de estos valores. Un plano paralelo a un eje se considera que tiene la intersección en el infinito y, por tanto, el índice es cero.
4. Los recíprocos de las intersecciones se normalizan en términos de sus respectivos parámetros de red, a, *b* y c, según:

$$\frac{a}{A} \quad \frac{b}{B} \quad \frac{c}{C}$$

5. Si es necesario, los resultados de estos tres cocientes se pueden cambiar por el número entero más pequeño, por multiplicación o por división con un factor común.[6]
6. Por último, los valores enteros de los índices, sin comas de separación, se colocan entre paréntesis: *(hkl).* Los valores A, *k* y /, enteros, corresponden a los valores inversos de las intersecciones con los ejes x, j′ y z, respectivamente.

En resumen, los indices //, *k* y / se pueden determinar usando las siguientes ecuaciones:

$$h = \frac{n}{A} \tag{3.5a}$$

$$\frac{}{B} \tag{3.5b}$$

$$i = \frac{n}{} \tag{3.5c}$$

En estas expresiones, *n* es el factor que pueda ser necesario para proporcionar valores de *h, k* y / enteros.

Una intersección en el lado negativo de un eje se indica mediante una barra o un signo menos situado sobre el índice correspondiente. Además, invirtiendo las direcciones de todos los índices, se especifica otro plano paralelo, en el lado opuesto y equidistante del origen. En la Figura 3.7 se representan varios planos con índices bajos.

[5]Cuando se selecciona un nuevo origen, se sugiere el siguiente procedimiento:

Si el plano cristalográfico que intersecta el origen se encuentra en una de las caras de la celda unitaria, mover el origen una distancia igual a la longitud de celda unitaria, en paralelo al eje que intersecta este plano.

Si el plano cristalográfico que intersecta el origen pasa a través de uno de los ejes de la celda unitaria, desplazar el origen una distancia igual a la longitud de celda unitaria, en paralelo a cualquiera de los otros dos ejes.

Para todos los demás casos, mover el origen una distancia igual a la longitud de celda unitaria en cualquiera de los tres ejes de la celda.

[6]En ocasiones, la reducción de índices no se realiza (p. ej., para estudios de difracción de rayos x descritos en las Secciones 4.20-4.22) y, en esc caso. (002) no se reduce a (001). Además, para los materiales cerámicos, la disposición iónica en un plano con índices reducidos puede ser diferente a la que presentaría un plano con índices no reducidos.

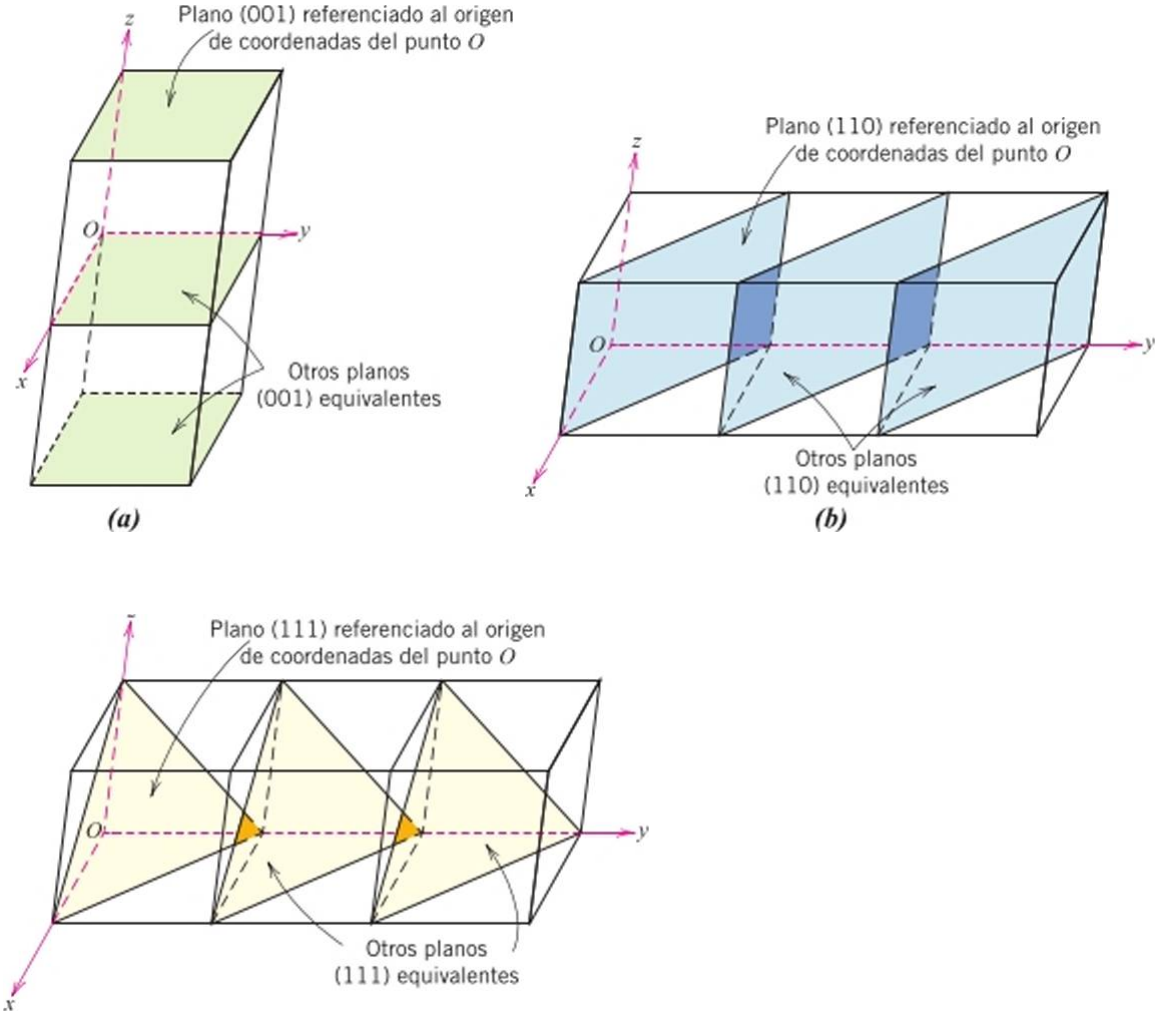


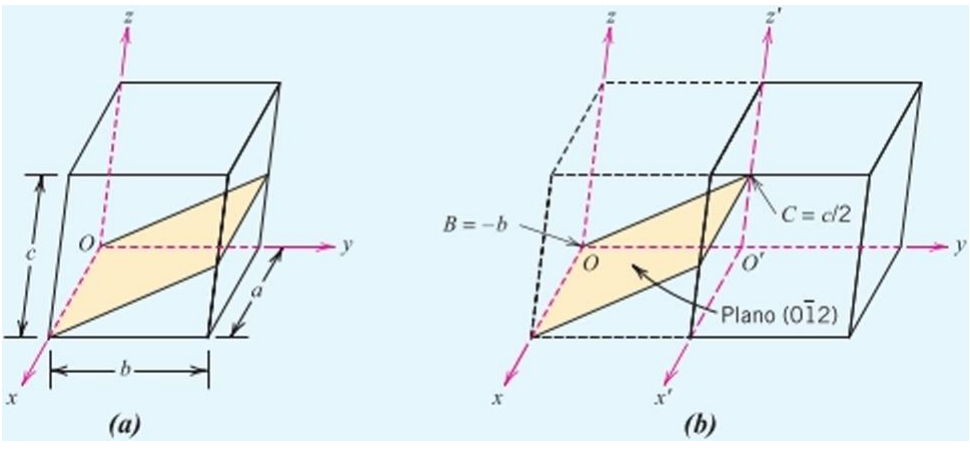

**Figura 3.7** Representaciones de series de planos cristalográficos (a) (001), (A)(110) y(c)(lll).

Una característica interesante y particular de los cristales cúbicos es que los planos y direcciones con los misinos índices son perpendiculares entre sí. Para el resto de sistemas cristalinos no hay relaciones geométricas simples entre planos y direcciones con los mismos índices.

## PROBLEMA RESUELTO 3.6

### Determinación de los índices de Miller planares

Determinar los índices de Miller para el plano que se muestra en el esquema adjunto *(a)*.



*Solución*

Dado que el plano pasa a través del origen seleccionado *O.* se debe elegir un nuevo origen, en la esquina de una celda unitaria adyacente. Para seleccionar esta nueva celda unitaria se considera un desplazamiento de longitud igual a la unidad de la celda, paralelo al eje.y, como se muestra en el dibujo (/?). Así, .r-*y*-*z′* es el nuevo sistema de ejes de coordenadas, con origen en *O′.* El plano es paralelo al eje A-′, de modo que su intersección es oca, es decir, *A* = ooa. A partir de la ilustración (/>), las intersecciones con los ejes *y* y z'son:

$$B = -b \qquad C = c/2$$

Ahora se pueden usar las Ecuaciones 3.5a-3.5c para determinar los valores de *h, k* y /. En este punto, se considera *n* = 1. Por tanto.

$$h = \frac{na}{A} \qquad \frac{\text{la}}{\text{—}} = 0$$

$$k = \frac{nb}{B} \qquad \frac{\backslash b}{\text{----}\ \text{-Z>}} = -1$$

$$/ = \frac{nc}{c} = \qquad \frac{\text{le}}{\text{-----}\ \text{c/2}} = 2$$

Para acabar, dado que los índices son 0,-1 y 2, la notación de esta dirección es (012).

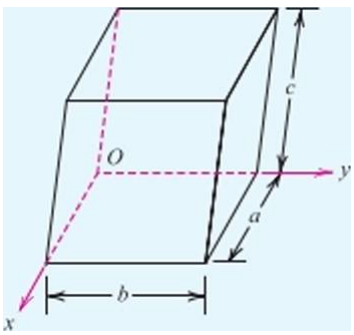
Este procedimiento se resume de la siguiente manera:

| | Λ* | *y* | *z* |
|---|---|---|---|
| Intersecciones *(A, B, C)* | x« | *-b* | *c/2* |
| Valores calculados de Λ, A- y / (Ecuaciones 3.5a-3.5c) | Λ = 0 | *k = -l* | *1 = 2* |
| Notación | | (0Ì2) | |

## PROBLEMA RESUELTO 3.7

### Construcción de un plano cristalográfico determinado

Construir un plano (101) dentro de la celda unitaria siguiente.



(a)

*Solución*

Para solucionar este problema, se ha de llevar a cabo el procedimiento utilizado en el ejemplo precedente, pero en orden inverso. Para este caso, (101),

$$h = 1$$

$$A0 = -$$

$$/ = 1$$

Si Λ, *k* y / no son enteros, es necesario elegir otro valor para *n.*

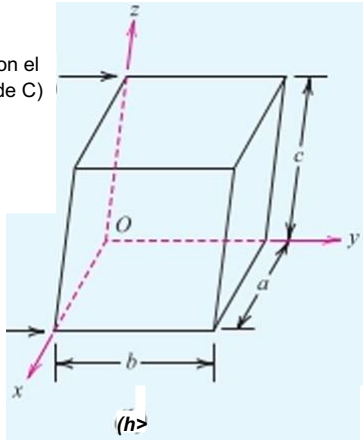
Los valores de J, *B* y C se pueden obtener partiendo los índices A, *k* y / en las Ecuaciones 3.5a-3.5c y considerando H = 1, ya que los 3 índices de Miller son valores enteros, con lo que se tiene:

$$A \quad \frac{na}{A} \quad \frac{(0(a)}{1} \quad a$$

$$B = \quad \frac{wA}{T} \quad \frac{}{0} \quad = oc/)$$

$$\frac{nc}{} \quad \frac{(D(c)}{} \quad c$$

Intersección con el el eje *z* (valor de C)

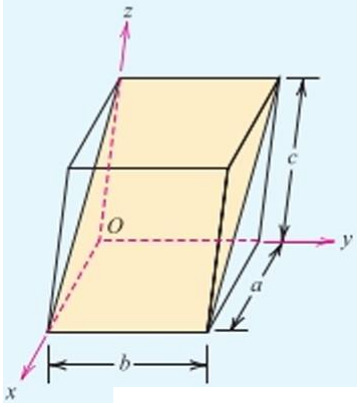



Intersección con el eje x (valor de .0-

(h>

Por tanto, el plano (101) corta el eje x en *a* (porque *A = a),* es paralelo al eje v (porque *B = cnb)* c interseca el eje *z* en *c.* En la celda unitaria de la figura anexa se indican las intersecciones de este plano.

El único plano que es paralelo al eje v, y que corta los ejes *x y z* en las coordenadas axiales *a y c,* respectivamente, se muestra a continuación:




(C)

Hay que tener en cuenta que la representación de un plano cristalográfico referenciado en una celda unitaria, se dibuja a partir de las líneas trazadas para indicar las intersecciones de este plano con las caras de la celda unitaria (o con extensiones de estas caras). Los puntos siguientes son una guía útil para la representación de planos cristalográficos:

- Si dos de los índices A, *ky l* son ceros [como en (100)], el plano será paralelo a una de las caras de la celda unitaria (véase Figura 3.7a).
- Si uno de los índices es cero [como en (110)], el plano será un paralelogramo con lados que coinciden con los bordes de la celda unitaria opuesta (o los bordes de celdas unitarias adyacentes) (véase Figura 3.7A).
- Si ninguno de los índices es cero [como en (111)], todas las intersecciones pasarán a través de las caras de la celda unitaria (véase Figura 3.7c).

## Cristales hexagonales

En los cristales con simetría hexagonal, es de esperar que planos equivalentes tengan los mismos índices. Esto, igual que con las direcciones, se logra considerando el sistema de Miller-Bravais que se muestra en la Figura 3.5. Esta convención conduce a un esquema de cuatro índices *(hkil)* que identifica más claramente la orientación de un plano en un cristal hexagonal. Hay una cierta redundancia, dado que *i* se determina por la suma de A *y k,* según

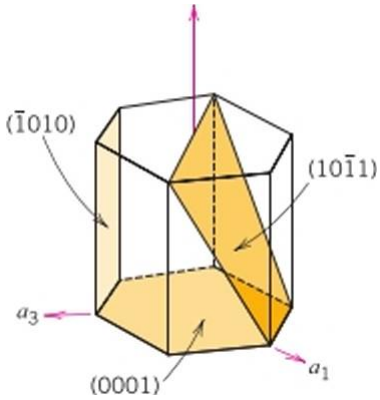
$$i = -(h + k) \tag{3.6}$$

Por otro lado, los tres índices A, *k y l* son idénticos en ambos sistemas de indexación.

Estos índices se determinan de forma análoga a la utilizada en otros sistemas cristalinos, como se describió anteriormente, es decir, tomando valores recíprocos normalizados de las intersecciones axiales, como se describe en el siguiente problema resuelto.

La Figura 3.8 presenta varios planos habituales en cristales con simetría hexagonal.

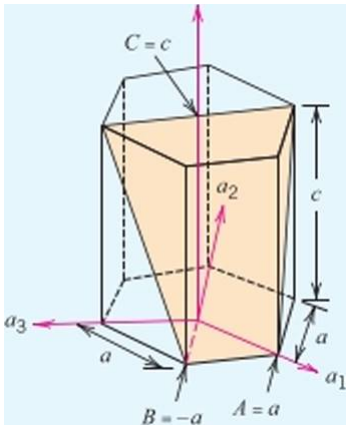
Figura 3.8 Planos (0001), (1011) y (1010) para el sistema cristalino hexagonal.




## PROBLEMA RESUELTO 3.8

### Determinación de los índices de Miller-Bravais de un plano dentro de una celda unitaria hexagonal

Determinar los índices de Miller-Bravais para el plano mostrado en la celda unitaria hexagonal de la figura adjunta.




***Solución***

Estos índices se pueden determinar de la misma manera considerada para determinar los parámetros de coordinación *x-y-z* del Problema Resuelto 3.6. Sin embargo, en este caso, los ejes *a!* y *z* se utilizan y se correlacionan, respectivamente, con los ejes A-, *y* y *z* del ejemplo anterior. Si se consideran de nuevo *A, B* y C para representar las intersecciones con los respectivos ejes a!, $a_2$ y z, los valores recíprocos de las intersecciones, normalizados, se pueden expresar como

*a a c*

*ABC*

Ahora, considerando que las tres intersecciones indicados en la celda unitaria de la figura son

*A=a B = -a C=C*

Los valores de /?, A y / se pueden determinar usando las Ecuaciones 3.5a-3.5c, de la siguiente manera (suponiendo *n*- 1):

, *na* (l)(t/) f

*A a*

, *na* (l)(a)

*B* *-a*

¡=™ = (1)(^) _ j

C *c*

Y, finalmente, el valor de *i* se encuentra utilizando la Ecuación 3.6,

/ = _(/ᵢ + A:) = -[l+(-l)] = 0

Por lo tanto, los índices *(hkil)* son (1101).

Es preciso notar que el tercer índice es cero (es decir, su recíproco = co), lo que significa que este plano es paralelo al eje $a_3$. La observación de la figura anterior pone de relieve lo que se comenta en este caso.

Para concluir la discusión sobre coordenadas cristalográficas, direcciones y planos, se proporciona una revisión y un resumen en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2 Resumen de ecuaciones utilizadas para determinar las coordenadas puntuales de cristalografía, así como los índices de las direcciones y de los planos

| Tipo de coordenadas | Símbolos de índices | Ecuación representativa" | Símbolos de ecuación |
|---|---|---|---|
| Punto | *q r s* | *qa* = posición de la red respecto al eje x | |
| Dirección | | | |
| No hexagonal | [ovu], [Í7J7′P] | $u - n\left(\frac{x}{x} - \frac{r}{o}\right)$ 1 | x! = coordenadas de cola-eje *x*<br>$x_2$ = coordenadas de cabeza-eje x |
| Hexagonal | [WV/H′] | $u - 3n$ 1 $\left(\frac{a}{a} - \frac{a''}{a}\right)$ 1 1 | oíı= coordenadas de cabeza eje ≤7!<br>*a′¡* = coordenadas de cola-eje ¿7! |
| | | " = j(2L/-n | - |
| Plano | | | |
| No hexagonal | *(hkl)* | $/7 = \frac{na}{}$ | *Á* = intersecciöñ plano eje x |
| Hexagonal | *(hkil)* | *i* = -{*h* + *k*) | |

"En estas ecuaciones, *a* y *n* indican, respectivamente, el parámetro de red del eje x y un parámetro de reducción a número entero.

# Materiales cristalinos y no cristalinos

## 3.8 MONOCRISTALES

monocristal

En un sólido cristalino, cuando la disposición periódica y repetida de átomos es perfecta (o se extiende) a lo largo de la totalidad de la muestra, sin interrupción, el resultado es un monocristal, en el que todas las celdas unitarias se colocan de la misma forma y con la misma orientación. En la naturaleza existen especies monocristalinas, pero también se generan artificialmente. Es difícil conseguir el crecimiento de monocristales, porque las condiciones ambientales se han de controlar cuidadosamente.

Si los extremos de un monocristal crecen sin limitación externa, el cristal adopta una forma geométrica regular con caras planas, como en algunas gemas, en las que la forma es indicativa de la estructura cristalina. En la Figura 3.9 se muestra un monocristal de granate. En los últimos años, los monocristales han adquirido extraordinaria importancia en la moderna tecnología, sobre todo en microelectrónica, que emplea monocristales de silicio y de otros semiconductores.

## 3.9 MATERIALES POLICRISTALINOS

grano
policristalino

La mayoría de los sólidos cristalinos se componen de un conjunto de muchos cristales pequeños o granos; tales materiales se denominan policristalinos. En la Figura 3.10 cs- tán representadas esquemáticamente diversas etapas de la solidificación de un espécimen policristalino. Inicialmente se forman pequeños cristales o núcleos en varias posiciones, con orientaciones cristalográficas aleatorias, como se indica con las rejillas del esquema. Los granos pequeños crecen por la sucesiva adición de átomos, desde el líquido circundante. Los extremos de granos adyacentes interaccionan entre sí al finalizar el proceso de solidificación. La Figura 3.10 indica que la orientación cristalográfica varía de un grano a otro. Además, se producen irregularidades en la disposición atómica en la región donde

límites de grano

se unen dos granos. Estas regiones, llamadas límites de grano, se analizan con más detalle en la Sección 6.8.

Figura 3.9 Monocristal de granatc cncontrado cn Tongbei, provincia de Fujian. China. (Fotografia cortcsia de Irocks.com, Megan Foreman foto.)

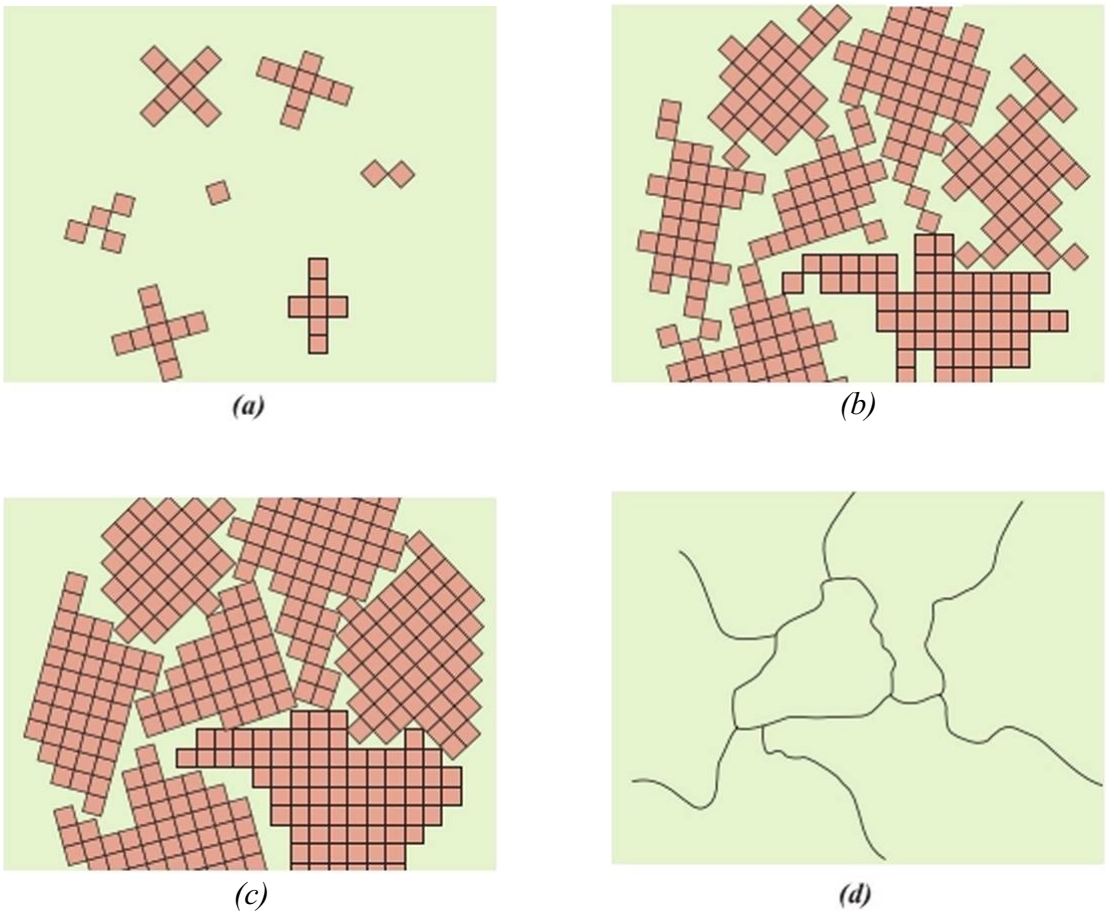



Figura 3.10 Diagramas esquemáticos de las distintas etapas de la solidificación de un material pol !cristal i no. en los que las rejillas cuadradas representan celdas unitarias, *(a)* Pequeños núcleos cristalinos, (ó) Crecimiento de los cristales; se representa la obstrucción al crecimiento de algunos granos adyacentes, (c) Al termino de la solidificación, se han formado los granos con formas irregulares, *(d)* La estructura cristalina, como aparecería bajo el microscopio, mostrando los límites de grano como líneas oscuras. (Adaptado de W. Rosenhain, *An Introduction to the Study of Physical Metallurgy,* 2ª edición. Constable & Company Ltd., London, 1915.)

## 3.10 ANISOTROPÍA

**anisotropia**

Las propiedades físicas de los monocristales de algunas sustancias dependen de la dirección cristalográfica en la que se realizan las mediciones. Por ejemplo, el módulo elástico, la conductividad eléctrica y el índice de refracción pueden tener valores diferentes en las direcciones [100] y 1111]. Esta dirccciionalidad de las propiedades se denomina anisotropía, y está asociada con la discrepancia del espaciado atómico o iónico con la dirección cristalográfica. Las sustancias cuyas propiedades son independientes de la dirección de la medida se denominan isotrópicas. El alcance y la magnitud de los efectos anisotrópicos en materiales cristalinos dependen de la simetría de la estructura cristalina. El grado de anisotropía aumenta con la disminución de la simetría estructural, de modo que las estructuras triclinicas son habitualmente muy anisotrópicas. Los valores del módulo de elasticidad para varios metales, en las direcciones [100], [110] y [111], se presentan en la Tabla 3.3.

**isotrópico/a**

En la mayoría de los materiales policristalinos, las orientaciones cristalográficas de los granos individuales son totalmente aleatorias. De este modo, a pesar de que cada grano puede ser anisotrópico, una muestra compuesta por agregado cristalino se comporta de manera isotrópica. Además, la magnitud de una propiedad significa el valor promedio de los valores direccionales. En ocasiones, los granos en los materiales policristalinos tienen una dirección cristalográfica preferente, en cuyo caso se dice que el material tiene “textura".

Las propiedades magnéticas de algunas aleaciones de hierro, utilizadas en núcleos de transformadores, son anisotrópicas, ya que los granos (o cristales) individuales magnetizan con más facilidad en una dirección de tipo (100) que en cualquier otra dirección cristalográfica. Las pérdidas de energía en estos se reducen al mínimo mediante la utilización de láminas policristalinas de aleaciones en las que se introduce una *textura magnética',* la mayoría de los granos de cada lámina están alineados (o casi) en una dirección cristalográfica de tipo (100), que es paralela a la dirección del campo magnético aplicado. Las texturas magnéticas para aleaciones de hierro se tratan con detalle en el Capítulo 21, a continuación de la Sección 21.

Tabla 3.3
Valores del módulo de elasticidad para diversos metales en varias orientaciones cristalográficas

| | Módulo de elasticidad (GPa) | | |
|---|---|---|---|
| **Metal** | **\|I00\|** | **\|110]** | **11111** |
| Aluminio | 63,7 | 72,6 | 76,1 |
| Cobre | 66,7 | 130,3 | 191,1 |
| Hierro | 125,0 | 210,5 | 272,7 |
| Tungsteno | 384,6 | 384,6 | 384,6 |

Fuente: R. W. Hertzbcrg. *Deformation and Fracture Mechanics of Engineering Materials,* 3rd edition.
Copyright © 1989 por John Wiley & Sons, New York.
Reproducción autorizada por John Wiley & Sons. Inc.

## 3.11 SÓLIDOS NO CRISTALINOS

**no cristalino**

Se ha mencionado que los sólidos no cristalinos carecen de una disposición sistemática y regular de átomos a distancias atómicas relativamente grandes. A veces estos materiales se llaman amorfos (que literalmente significa “sin forma"), o líquidos superenfriados (o subenfriados), en tanto que su estructura atómica recuerda la de un líquido.

**amorfo**

Un estado amorfo se puede ilustrar comparando las estructuras cristalina y no cristalina del compuesto cerámico dióxido de silicio ($SiO_2$), que puede existir en ambos estados. Las Figuras 3.11# y 3.116 representan diagramas esquemáticos bidimensionales de ambas estructuras de $SiO_2$. Aunque cada ion silicio está enlazado a tres iones de oxígeno en ambos estados, se aprecia que la estructura no cristalina es mucho más desordenada c irregular.

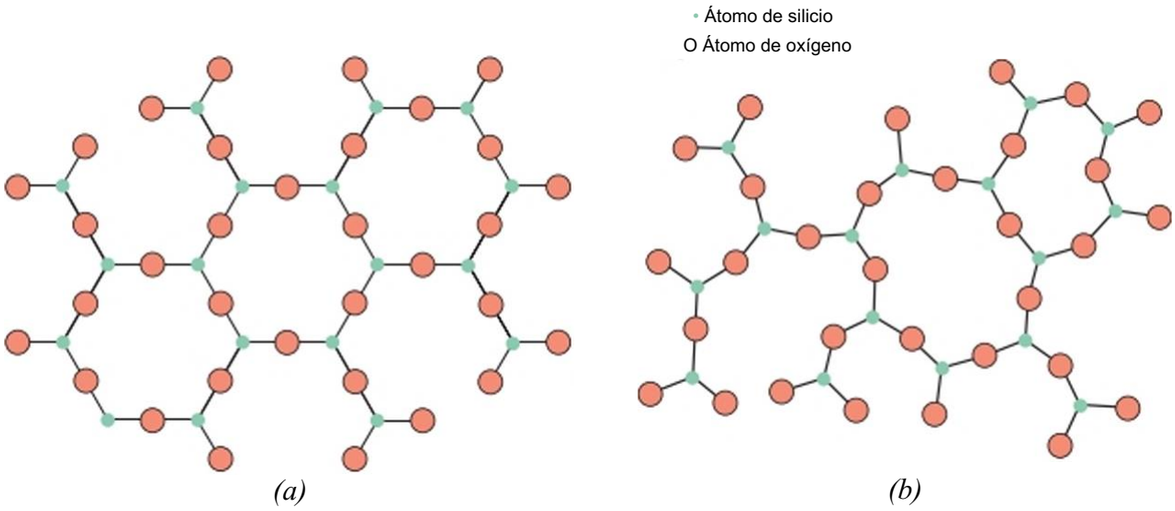



Figura 3.11 Esquemas bidimensionales de las estructuras de *(a)* dióxido de silicio cristalino y (ó) dióxido de silicio no cristalino.

El que un sólido adquiera la forma cristalina o amorfa depende de la facilidad con la que una estructura atómica al azar del liquido puede transformarse en un estado ordenado durante la solidificación. Los materiales amorfos, por tanto, se caracterizan por presentar estructuras atómicas o moleculares que son relativamente complejas y que sólo pueden ordenarse con cierta dificultad. Además, enfriando rápidamente a la temperatura de congelación, se favorece la formación de un sólido no cristalino, porque no hay suficiente tiempo para el proceso de ordenación.

Los metales normalmente forman sólidos cristalinos, mientras que algunos materiales cerámicos son cristalinos y otros (los vidrios inorgánicos) son amorfos. Los polímeros pueden ser completamente no cristalinos o semicristalinos, con diferentes grados de cristalinidad. En los Capítulos 4 y 5 se amplía la explicación acerca de las estructuras y las propiedades de cerámicos y polímeros amorfos.

¡/----------
' ***Autoevaluación 3.2*** Los materiales no cristalinos, ¿presentan el fenómeno de alotropía o polimorfismo? ¿Por qué si o por qué no?

(Respuesta en www.reverte.com/microsites/callister2e).

## RESUMEN

**Conceptos fundamentales**

- Los átomos en los sólidos cristalinos se colocan siguiendo patrones ordenados, a diferencia de la distribución atómica aleatoria y desordenada que se encuentra en sólidos no cristalinos o materiales amorfos.

**Celdas unitarias**

- Las estructuras cristalinas se especifican en términos de celdas unitarias paralclcpipédicas, que se caracterizan por la geometría y las posiciones atómicas.

**Sistemas cristalinos**

- El concepto de un sistema cristalino se utiliza para clasificar las estructuras cristalinas sobre la base de la geometría de la celda unitaria, es decir, la longitud de las aristas de la celda y los ángulos interaxiales. Hay siete sistemas cristalinos: cúbico, tetragonal, hexagonal, ortorrómbico, romboédrico (trigonal), monoclínico y triclínico.

Coordenadas de puntos

Direcciones cristalográficas

Planos cristalográficos

- Las posiciones puntuales, direcciones y planos cristalográficos se especifican en términos de esquemas de indexación. La base para la determinación de cada índice es un sistema de ejes de coordenadas definido por la celda unitaria para la estructura cristalina particular.

  La localización de un punto dentro de una celda unitaria se especifica utilizando coordenadas que son múltiplos fraccionarios de las longitudes de los bordes de la celda (Ecuaciones 3.1 a-3.1 c).

  Los índices de una dirección se calculan a partir de las diferencias entre los valores de las coordenadas de la cabeza del vector y las de la cola (Ecuaciones 3.2a-3.2c).

  Los índices planares (o de Miller) se determinan a partir de los recíprocos de las intersecciones axiales (Ecuaciones 3.5a-3.5c).

- En las celdas unitarias hexagonales resulta más conveniente utilizar un esquema de cuatro índices, tanto para las direcciones como para los planos. Las direcciones se pueden determinar utilizando las Ecuaciones 3.3a-3.3d.

Monocristales

- Los *monocristales* son materiales en los que el orden atómico se extiende ininterrumpidamente durante la totalidad de la muestra; en algunas circunstancias, los monocristales pueden tener caras planas y formas geométricas regulares.

Materiales policristalinos

- La gran mayoría de los sólidos cristalinos son *policristalinos*, y están compuestos de muchos cristales o granos pequeños que tienen diferentes orientaciones cristalográficas.
- Un *limite de grano* (o borde de grano) es la región límite que separa dos granos y en la que suele haber desajuste atómico.

Anisotropia

- La *anisotropia* es la dependencia direccional de las propiedades. En los materiales isotrópicos, las propiedades son independientes de la dirección de medición.

Sólidos no cristalinos

- Los materiales sólidos no cristalinos carecen de una disposición sistemática y regular de los átomos o iones a distancias relativamente grandes (en una escala atómica). A veces se utiliza también el término *amorfo* para describir estos materiales.

## Términos y conceptos importantes

Amorfo
Anisotropia
Celda unitaria
Cristalino
Estructura cristalina
Grano
índices de Miller
Isotropico
Límite de grano
Monocristal
No cristalino
Parámetros de red
Policristalino
Red
Sistema cristalino

## REFERENCIAS


Buerger, M. J., *Elementary Crystallography,* Wiley, New York, NY, 1956.

DeGraef, M. y M. E. McHenry, *Structure of Materials: An Introduction to Crystallography, Diffraction, and Symmetry,* Cambridge University Press, New York. NY, 2007.

Hammond. C., *The Basics of Crystallography and Diffraction,* 3rd edition, Oxford University Press, New York, NY, 2009.

Massa, W., *Crystal Structure Determination,* Springer, New York. NY, 2004.

Sands, D. E., *Introduction to Crystallography,* Dover, Mineola, NY, 1975.


## CUESTIONES Y PROBLEMAS

### *Conceptos fundamentales*

3.1 ¿Cuál es la diferencia entre estructura atómica y estructura cristalina?

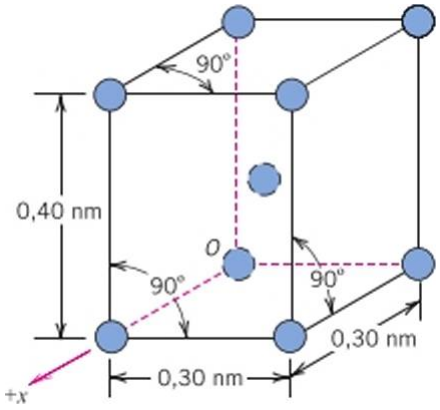
### *Sistemas cristalinos*

3.2 La figura adjunta muestra una celda unitaria para un metal hipotético.

(a) ¿A qué sistema cristalino pertenece esta celda unitaria?

(b) ¿Cuál sería la denominación de esta estructura cristalina?

(c) Calcular la densidad del material, si su peso atómico es de 145 g/mol.




3.3 Dibujar una celda unitaria para la estructura cristalina ortorrómbica centrada en el cuerpo.

## Coordenadas puntuales

3.4 Elaborar una relación de las coordenadas puntuales de todos los átomos asociados con la celda unitaria FCC (Figura 3.1).

3.5 Enumerar las coordenadas puntuales de los iones de titanio, de bario y de oxígeno para una celda unitaria de la estructura cristalina de perovskita (Figura 4.9).

3.6 Enumerar las coordenadas puntuales de todos los átomos asociados con la celda unitaria de la estructura cúbica de diamante (Figura 4.17).

3.7 Dibujar una celda unitaria tetragonal y, dentro de esa celda, indicar los lugares de las coordenadas puntuales 1 ! 1 y ii|.

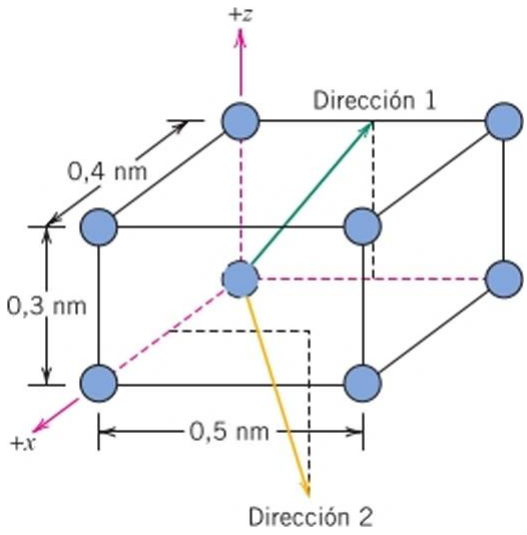
3.8 Dibujar una celda unitaria tridimensional para el compuesto intermetálico $AuCu_3$, si se sabe que: (1) la celda unitaria es cúbica con una longitud de arista de 0,370 nm, (2) los átomos de oro están situados en todas las esquinas de cubo, y (3) los átomos de cobre están posicionados en los centros de todas las caras de la celda unitaria.

## Direcciones cristalográficas

3.9 Dibujar una celda unitaria ortorrómbica, y dentro de esa celda, indicar la dirección [ 12l].

3.10 Esbozar una celda unitaria monoclínica, y dentro de esa celda, indicar la dirección [0T1 ].

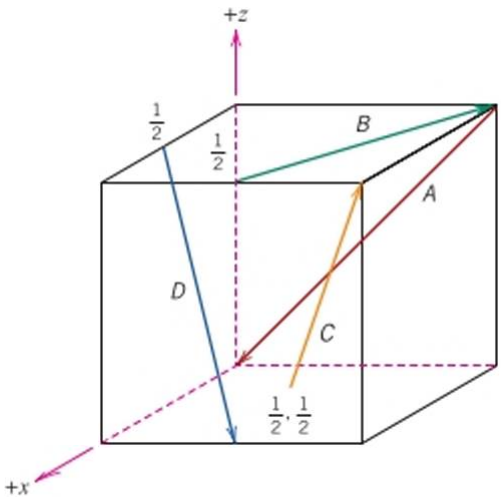
3.11 ¿Cuáles son los índices correspondientes a las direcciones indicadas por los dos vectores en el siguiente esquema?



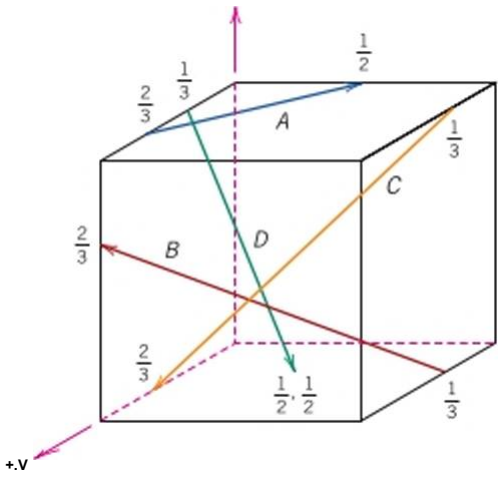

3.12 Dentro de una celda unitaria cúbica, esbozar las siguientes direcciones:

(a) [£10].
(b) [T21]
(c) [012].
(d) [133].
(e) [£H].
(0 [122].
(g) [123].
(h) [103].

3.13 Determinar los índices de las direcciones que se muestran en la siguiente celda unitaria cúbica:



**3.14** Determinar los índices de las direcciones que se muestran en la siguiente celda unitaria cúbica:




**3.15** Para cristales tetragonales, citar los índices de direcciones equivalentes a cada una de las siguientes direcciones:

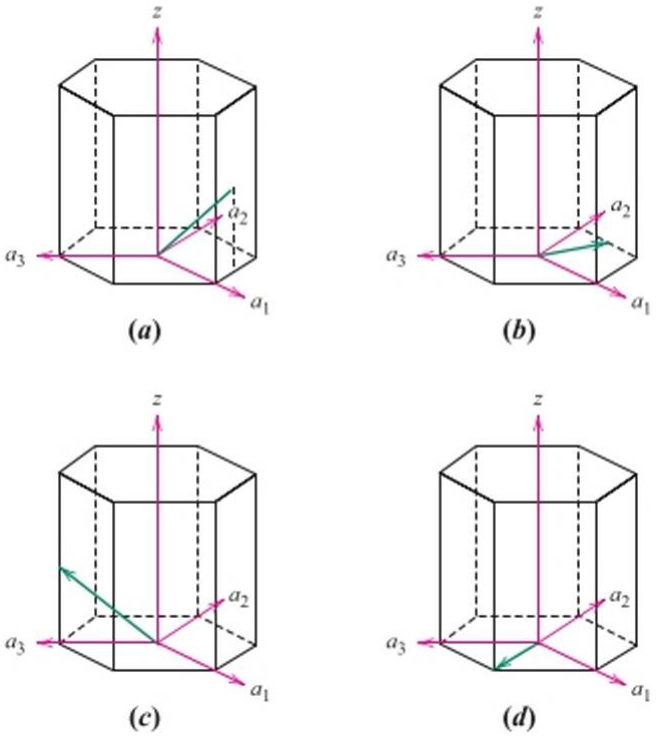
(a) [001]

(b) [110]

(c) [010]

**3.16** Convertir las direcciones [100] y [111] según el esquema de Millcr-Bravais de cuatro índices para celdas unitarias hexagonales.

**3.17** Determinar los índices para las direcciones mostradas en las siguientes celdas unitarias hexagonales:




**3.18** Esbozar las direcciones [1 123] y [1010] en una celda unitaria hexagonal.

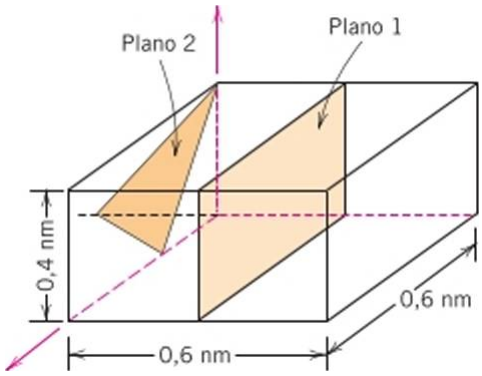
**3.19** Usando las Ecuaciones 3.3a, 3.3b, 3.3c y 3.3d, extraer las expresiones para cada uno de los índices (C/, *V* y íF) en términos de los índices (n, v, *t* y м').

### *Planos cristalográficos*

**3.20** **(a)** Dibujar una celda unitaria ortorrómbica y, dentro de la celda, un plano (210).

**(b)** Dibujar una celda unitaria monoclínica y, dentro de la celda, un plano (002).

**3.21** ¿Cuáles son los índices de los dos planos dibujados en el siguiente esquema?

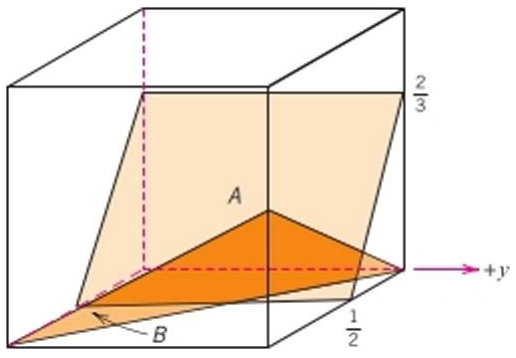



**3.22** Esbozar, dentro de una celda unitaria cúbica, los siguientes planos:

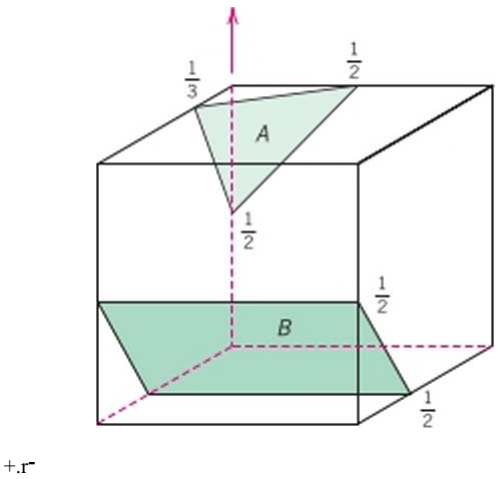
(a) (OH) (c) (102) (e)(ljl) (g) (123)

**(b)** (H2) (d)(131) (0(122) **(h)** (013)

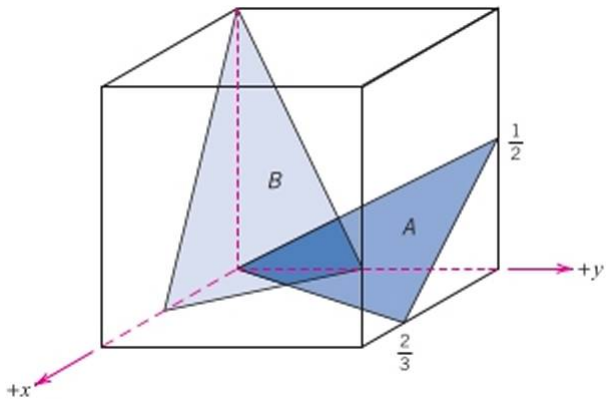
**3.23** Determinar los índices de Millcr para los planos que se muestran en la siguiente celda unitaria:



**3.24** Determinar los índices de Miller para los planos que se muestran en la siguiente celda unitaria:



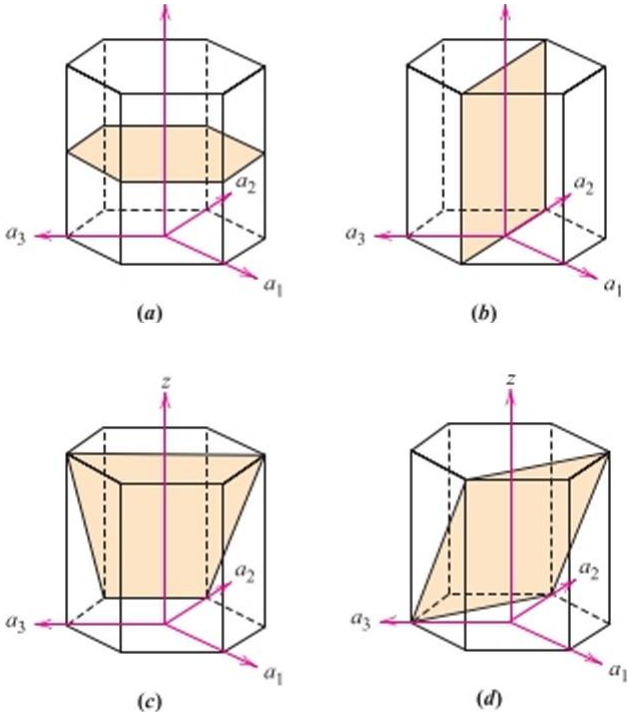

**3.25** Determinar los índices de Miller para los planos que se muestran en la siguiente celda unitaria:




**3.26** Citar los índices de la dirección resultante de la intersección de cada uno de los siguientes pares de planos en un cristal cúbico: **(a)** planos (100) y (010), **(b)** planos (111) y (111) y **(c)** planos (10Ï) y (001).

**3.27** Convertir los planos (010) y (101) en índices de Miller-Bravais (de cuatro unidades) para celdas unitarias hexagonales.

**3.28** Determinar los índices correspondientes a los planos que se muestran en las siguientes celdas unitarias hexagonales:




**3.29** Esbozar los planos (1101) y (1120) en una celda unitaria hexagonal.

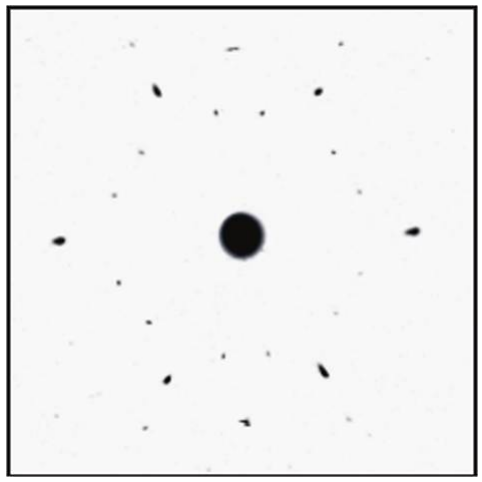
### *Materiales policristalinos*

**3.30** Explicar por qué las propiedades de los materiales policristalino son a menudo isotropicas.

### *Sólidos no cristalinos*

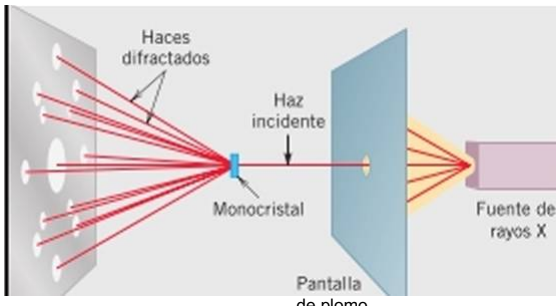
**3.31** Para un material en el cual el enlace atómico es predominantemente de naturaleza iónica, ¿es más o menos probable que forme un sólido no cristalino, por solidificación, en comparación con un material covalente? ¿Por qué? (Véase Sección 2.6).

# Capítulo 4 Estructura en sólidos cristalinos

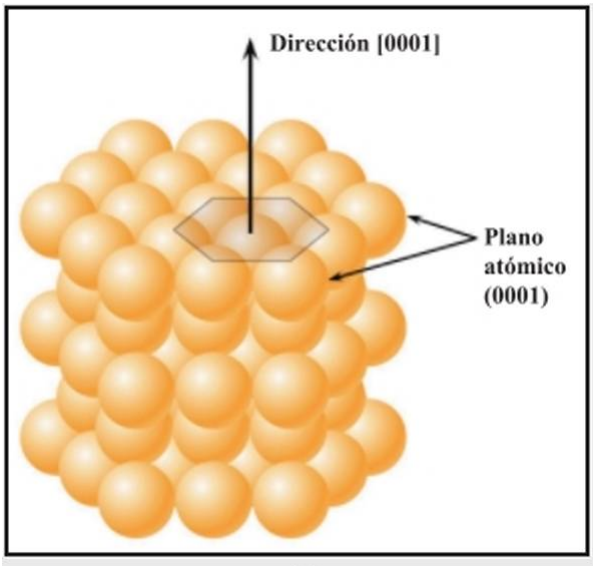


Cortesía de J. G. Byrne

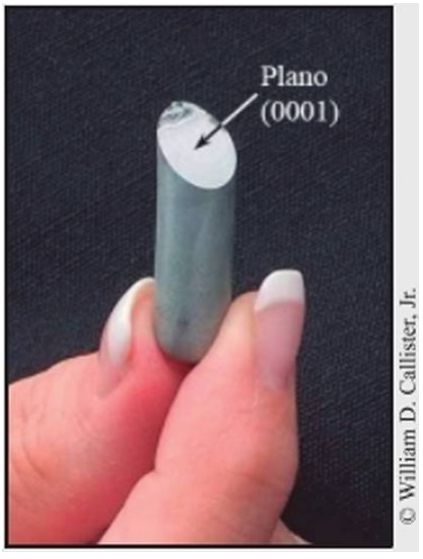
(a)




(b)




(c)




(d)

iStockphoto

(e)

(a) Imagen de Difracción de rayos X [o fotografía de Laue (Sección 4.20)] para un monocristal de magnesio, (ó) Diagrama esquemático que ¡lustra cómo se generan los patrones de difracción (manchas) en (a). La pantalla de plomo bloquea todos los haces generados por la fuente de rayos X. salvo un estrecho haz, en una sola dirección. Este haz incidente es difractado por planos cristalográficos individuales del monocristal (que tienen diferentes orientaciones), lo que da lugar a los distintos haces difractados que inciden en la placa fotográfica. Las intersecciones de estos haces con la placa aparecen como manchas cuando se revela la película. La mancha grande en el centro de (a) corresponde al haz incidente, que es paralelo a una dirección cristalográfica [0001]. Hay que señalar que la simetría hexagonal de la estructura cristalina hexagonal compacta del magnesio [mostrada en (c)] se indica mediante el patrón de puntos de difracción que se ha generado.

(d) Fotografía de un monocristal de magnesio que se escinde (o divide) a lo largo de un plano (0001) de la superficie plana. Además, la dirección perpendicular a este plano es una dirección [0001].

(e) Fotografía de una rueda de automóvil ligera, fabricada con magnesio *(mag whee!').*

[Figura (£>) de J. E. Brady y F. Senese. *Chemistry: Matter and Its Changes,* 4a edición. Copyright © 2004 por John Wiley & Sons. Hoboken. NJ. Reproducción autorizada por John Wiley & Sons, Inc.]

## ¿POR QUE ESTUDIAR *Estructura en sólidos cristalinos?*

Algunas de las propiedades de los materiales pueden explicarse por sus estructuras cristalinas. Por ejemplo, (a) magnesio y berilio, puros y no deformados, que tienen una determinada estructura cristalina, son mucho más frágiles (es decir, se fracturan con menores grados de deformación) que oro y plata, puros y no deformados, que tienen otra estructura cristalina distinta (véase Sección 9.4); (ó) los comportamientos magnéticos y ferroeléctricos permanentes de algunos materiales cerámicos se explican por sus estructuras cristalinas (Secciones 21.5 y 19.24); y (c) el grado de cristalinidad de polímeros semicristalinos afecta a la densidad, la rigidez, la resistencia y la ductilidad de éstos (Secciones 4.13 y 15.8).

### Objetivos de aprendizaje

Después de estudiar este capítulo se debería poder hacer lo siguiente:

1. Dibujar las celdas unitarias para la estructura cristalina cúbica centrada en las caras, la cúbica centrada en el cuerpo y la hexagonal compacta.
2. Deducir las relaciones entre la longitud de arista de la celda unitaria y el radio atómico para la estructura cristalina cúbica centrada en las caras y la cúbica centrada en el cuerpo.
3. Calcular las densidades de los metales con estructuras cúbica centrada en las caras y cúbica centrada en el cuerpo, a partir de las unidades de la celda unitaria.
4. Esquematizar y describir las celdas unitarias de las estructuras cristalinas de cloruro de sodio, cloruro de cesio, blenda de zinc, diamante, fluorita y perovskita. Hacer lo mismo para las estructuras atómicas del grafito y del vidrio de sílice.
5. Teniendo en cuenta la fórmula química de un compuesto cerámico y los radios iónicos de los iones que lo componen, predecir la estructura cristalina.
6. Describir cómo las estructuras cristalinas cúbica centrada en las caras y hexagonal compacta, pueden ser generadas por el apilamiento de planos compactos de los átomos. Hacer lo mismo para la estructura cristalina de cloruro de sodio en términos de empaquetamiento de planos compactos de iones.
7. Describir brevemente el estado cristalino para materiales poliméricos.

## 4.1 INTRODUCCIÓN

Los conceptos fundamentales de las estructuras cristalinas (celdas unitarias, coordenadas cristalográficas puntuales, direcciones y planos) han sido explicados en el Capítulo 3. En este capítulo se presentan las estructuras cristalinas que se encuentran en metales, cerámicos y polímeros. Los materiales cerámicos se discuten con mayor detalle en el Capitulo 14. Las características y detalles de las estructuras de las cadenas poliméricas se tratan en el Capítulo 15. En la sección final de este capítulo se describe brevemente cómo las estructuras cristalinas se determinan experimentalmente a partir de técnicas de difracción de rayos X.

# Estructuras metálicas cristalinas

El enlace atómico en este grupo de materiales es metálico y, por tanto, de naturaleza no direccional. En consecuencia, hay unas restricciones mínimas en cuanto al número y posición de los átomos vecinos más cercanos, lo que conduce a un número relativamente grande de vecinos muy próximos y empaquetamientos atómicos compactos para la mayoría de las estructuras cristalinas metálicas. Utilizando el modelo de estructura cristalina de esferas rígidas para los metales, cada esfera representa un ion. En la Tabla 4.1 se recogen los radios atómicos para varios metales. La mayor parte de los metales comunes presentan tres estructuras cristalinas relativamente simples: cúbica centrada en las caras, cúbica centrada en el cuerpo y hexagonal compacta.

## 4.2 ESTRUCTURA CÚBICA CENTRADA EN LAS CARAS

cúbica centrada en las caras (FCC)

Esta estructura cristalina, habitual en muchos metales, tiene una celda unitaria de geometría cúbica, con los átomos situados en cada uno de los vértices y en los centros de todas las caras del cubo, de ahí su denominación de estructura cristalina **cúbica centrada en las caras (FCC).'** Algunos de los metales más conocidos que tienen esta estructura cristalina son cobre, aluminio, plata y oro (véase Tabla 4.1). En la Figura 3.1« se muestra un modelo de esferas rígidas para la celda unitaria FCC, mientras que en la figura 3.1/? los centros de los átomos están representados por círculos pequeños para proporcionar una mejor perspectiva de las posiciones de los átomos. El agregado de átomos de la Figura 3. le representa una sección de un cristal que contiene muchas celdas unitarias FCC. Estas esferas o iones están en contacto a lo largo de la diagonal de una cara. La arista del cubo (de longitud *a)* y el radio atómico *R* se relacionan según la expresión

Longitud de arista para la celda unitaria cúbica centrada en las caras.

$$a = 2R\sqrt{2} \tag{4.1}$$

Este resultado se obtiene en el Problema Resuelto 4.1.

Tabla 4.1
Radios atómicos y estructuras cristalinas para 16 metales

| Metal | Estructura cristalina[3] | Radio atómico[1]* (nm) | Metal | Estructura cristalina | Radio atòmico (nm) |
|---|---|---|---|---|---|
| Aluminio | FCC | 0,1431 | Molibdeno | BCC | 0,1363 |
| Cadmio | HCP | 0,1490 | Niquel | FCC | 0,1246 |
| Cromo | BCC | 0,1249 | Platino | FCC | 0,1387 |
| Cobalto | HCP | 0,1253 | Piata | FCC | 0,1445 |
| Cobre | FCC | 0,1278 | Tantalio | BCC | 0,1430 |
| Oro | FCC | 0,1442 | Titanio (et) | HCP | 0,1445 |
| Hierro (a) | BCC | 0,1241 | Tungsteno | BCC | 0,1371 |
| Plomo | FCC | 0,1750 | Zinc | HCP | 0,1332 |

"FCC = cúbica centrada en las caras; HCP = hexagonal compacta; BCC = cúbica centrada en el cuerpo. />Un nanómetro (nm) es igual a $10^{1}$ m; para convertir nanómetros a unidades de angstrom (Á), se ha multiplicar el valor de nanómetros por 10.

En ocasiones es necesario determinar el número de átomos asociados a cada celda unitaria. En función de la ubicación de un átomo, se puede considerar que esté compartido con celdas unitarias adyacentes, es decir, que sólo una fracción del átomo está asignada a una celda específica. Por ejemplo, para celdas unitarias cúbicas, un átomo interior "pertenece" completamente a esa celda unitaria, un átomo que está en el centro de una cara está compartido con otra celda y un átomo situado en un vértice se comparte entre ocho celdas. El número de átomos por celda unitaria, A, puede calcularse utilizando la siguiente fórmula:

$$N = N_i + \frac{N_c}{2} + \frac{N_v}{8} \tag{4.2}$$

donde

.'V, = número de átomos interiores

$N_c$ = número de átomos en las caras

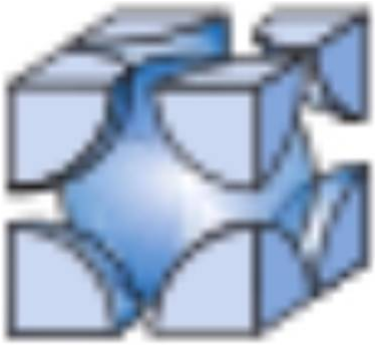
$N_v$ = número de átomos en los vértices

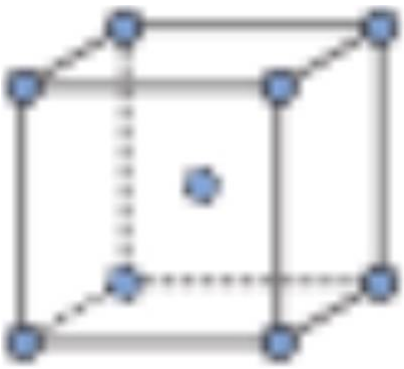
Para la estructura cristalina FCC, hay ocho átomos en los vértices ($A_v$ = 8), seis átomos en las caras *($N_c$* = 6) y no hay átomos interiores *($N_i$* = 0), por tanto, de la Ecuación 4.2,

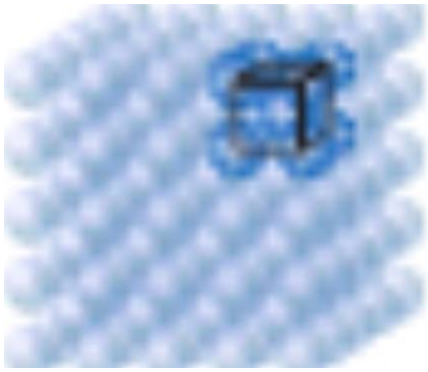
$$A = 0 + \frac{6}{2} + \frac{8}{8} = 4$$

Se ha mantenido la notación del texto original, FCC, para la denominación abreviada de la estructura cúbica centrada en las caras, en lugar de su versión traducida, CCC (.-V. *de los T.).*

4 1 4« I »W П«* **HAM «MI··M I»·« «4»*«







Figuras 4. *la* y 4.1/? son diagramas de celdas unitarias BCC con los átomos representados por modelos de esferas rígidas y de esferas reducidas, respectivamente. Los átomos del centro y de los vértices se tocan entre sí a lo largo de las diagonales internas del cubo, y la longitud de celda unitaria *a* y el radio atómico /? se relacionan según

Longitud de celda unitaria para la celda unitaria cúbica centrada en el cuerpo

$$4Æ \tag{4.4}$$

Algunos metales, como cromo, hierro, tungsteno y otros, enumerados en la Tabla 4.1, presentan estructura BCC.

Cada celda unitaria BCC tiene ocho átomos en los vértices y un solo átomo central, que está totalmente contenido dentro de su celda, de modo que según la Ecuación 4.2, el número de átomos en una celda unitaria BCC es

$$;V = ,N_j + \frac{;V_c}{2} + ;V_v \quad 8$$

.!.O*{.!

El número de coordinación de la estructura cristalina BCC es 8. de modo que cada átomo central tiene como vecinos más cercanos a los ocho átomos de los vértices. Debido a que el número de coordinación es menor para BCC que para FCC, el factor de empaquetamiento atómico es también menor para BCC (0,68 frente a 0,74).

Además de las dos celdas comentadas, es posible también tener una celda unitaria que conste sólo de átomos situados en los vértices de un cubo. Esta estructura cristalina se denomina *cúbica simple (CS)* y los modelos de esfera rígida y de esferas reducidas se muestran, respectivamente, en las Figuras 4.2¿/ y 4.2/?. Ningún elemento metálico tiene esta estructura cristalina, dado su relativamente bajo factor de empaquetamiento atómico (véase Autoevaluación 4.1). El único elemento con estructura cúbica simple es el polonio, que se considera metaloide (o semimetal).

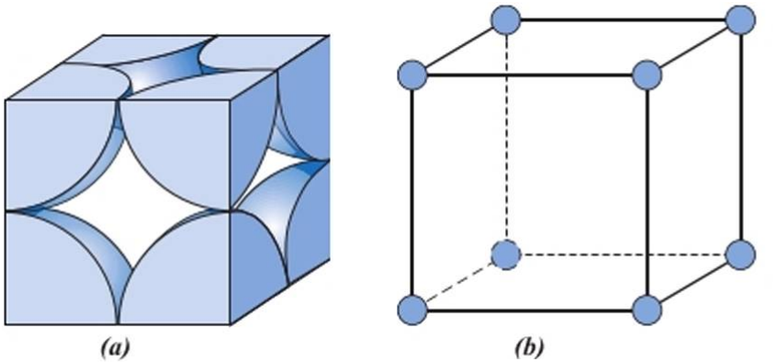



**Figura 4.2** Modelo de (a) esferas rígidas y (/?) esferas reducidas para la estructura cristalina cúbica simple (CS).

## 4.4 ESTRUCTURA CRISTALINA HEXAGONAL COMPACTA

**hexagonal compacta (HCP)**

No todos los metales tienen celdas unitarias con simetría cúbica. La estructura cristalina metálica a tratar en este capítulo tiene una celda unitaria hexagonal, como se muestra en la Figura 4.3í/ en un esquema de celda unitaria de esta estructura con esferas reducidas, y se denomina hexagonal compacta (HCP)*. En la Figura 4.3/? se muestra un conjunto de

*Se ha mantenido la notación del texto original, HCP, para la denominación abreviada de la estructura hexagonal compacta, en lugar de su versión traducida, HC (?V. *de los T.)*.

varias celdas unitarias HCP.[1] Las bases superior e inferior de la celda unitaria se componen de seis átomos que forman hexágonos regulares y rodean un solo átomo en el centro de las bases. Otro plano, que contiene tres átomos adicionales en la celda unitaria, está situado entre las bases superior c inferior. Los átomos de este plano medio tienen como átomos vecinos más cercanos los átomos de las dos bases adyacentes.

Con el fin de calcular el número de átomos por celda unitaria en la estructura cristalina HCP, la Ecuación 4.2 se modifica de la siguiente manera:

$$N = N_i + \frac{N_v}{2} + \frac{N_b}{2} \qquad (45-)$$

es decir, cada átomo de un vértice tiene asignada una sexta parte a la celda unitaria (en lugar de 8, como se contemplaba en la estructura cúbica). Dado que para HCP hay 6 átomos en los vértices de cada una de las caras superior c inferior (es decir, un total de 12 átomos en vértices), 2 átomos centrales en las bases (uno en cada una de las bases superior c inferior) y 3 átomos interiores en el plano medio, el valor de /V para HCP se obtiene a partir de la Ecuación 4.5,

Por lo tanto, se asignan 6 átomos a cada celda unitaria HCP.

Si *a y c* representan, respectivamente, las dimensiones corta y larga de la celda unitaria de la figura 4.3a, el cociente *c/a* debe ser 1,633. Sin embargo, para algunos metales HCP, esta relación se desvía del valor ideal.

El número de coordinación y el factor de empaquetamiento atómico para la estructura cristalina HCP son los mismos que para FCC: 12 y 0,74, respectivamente. Entre los metales HCP se encuentran cadmio, magnesio, titanio y zinc, y algunos de ellos se enumeran en la Tabla 4.1.

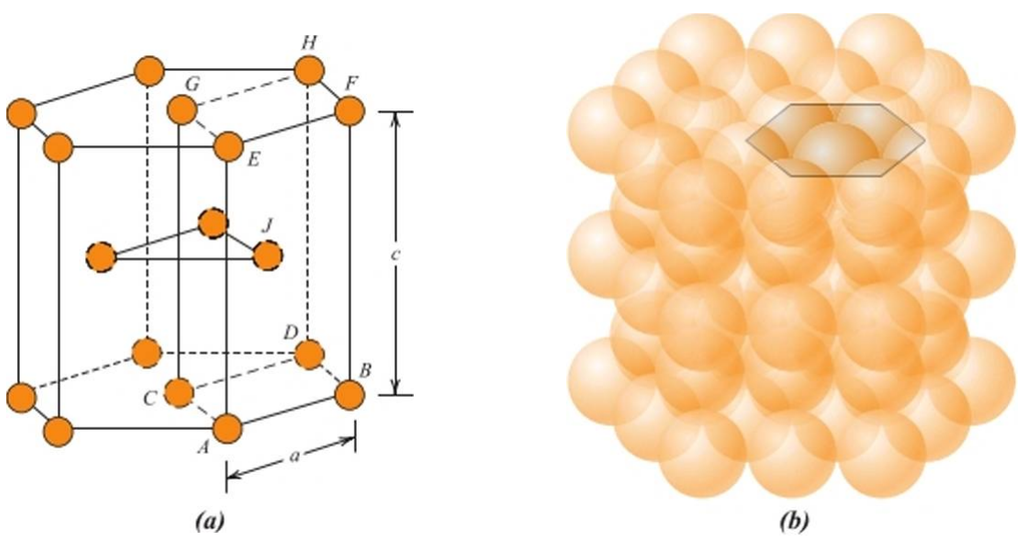



Figura 4.3 Representaciones esquemáticas para una estructura cristalina hexagonal compacta: *(a)* celda unitaria con esferas reducidas *(a y c* representan las longitudes de los bordes corto y largo, respectivamente) y *(b)* agregado de muchos átomos. [Figura *(b)* de W. G. Moffatt, G. W. Pearsall y J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials,* Vol. I, *Structure,* p. 51. Copyright © 1964 por John Wiley & Sons, New York.]

[1]Alternativamente, la celda unitaria para HCP puede especificarse en términos de paralelepípedo definido por los átomos marcados A a H en la figura 4.3a. Por lo tanto, el átomo indicado como J se encuentra dentro del interior de la celda unitaria.

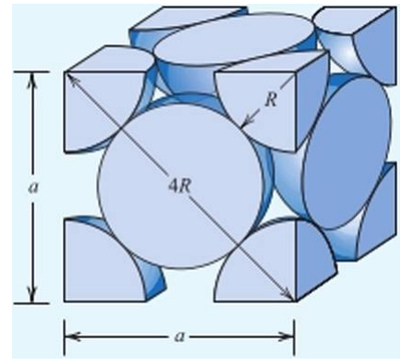
## PROBLEMA RESUELTO 4.1

### Determinación del volumen de la celda unitaria FCC

Calcular el volumen de una celda unitaria FCC en términos del radio atómico *R*.

*Solución*

En la ilustración de la celda unitaria FCC se aprecia cómo los átomos se tocan entre sí a través de la diagonal de una cara, cuya longitud es 4/?. Dado que la celda unitaria es un cubo, su volumen es donde *a* es la longitud de la arista de la celda. A partir del triángulo rectángulo formado en una cara,




$$a^2 + a^2 = (4/?)^2$$

o, despejando ¿r,

$$a=2/?V2 \qquad (4.1)$$

El volumen de la celda unitaria FCC, $K_c$, puede calcularse a partir de

$$V_c = a^* = (2R\ \backslash'2)^3 = 16R^3<2 \qquad (4.6)$$

## PROBLEMA RESUELTO 4.2

### Cálculo del factor de empaquetamiento atómico para FCC

Demostrar que el factor de empaquetamiento atómico para la estructura cristalina FCC es 0,74.

*Solución*

El FEA se define como la fracción de volumen de esferas rígidas en una celda unitaria, es decir,

$$\text{FEA} = \frac{\text{volumen de los átomos en una celda unitaria}}{\text{volumen total de la celda unitaria}} = \frac{}{V_c}$$

Tanto el volumen del átomo como el de la celda unitaria pueden calcularse en términos del radio atómico *R*. El volumen de una esfera es *jxR ',* y, dado que hay cuatro átomos en una celda unitaria FCC, el volumen total de átomos (o esferas) en FCC es

$$= (4)|jd?^3 =$$

Del Problema Resuelto 4.1, se tiene que el volumen total de la celda unitaria es

$$K_c = 167?^3\ V2$$

Por tanto, el factor de empaquetamiento atómico es

$$\text{FEA} = \frac{Kc}{Vc} = \qquad 16/?^3 <2 \qquad 0{,}74$$

### *Autoevaluación 4.1*

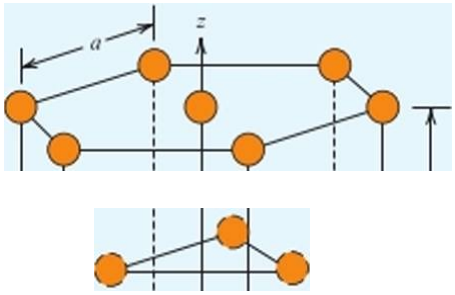
(a) ¿Cuál es el número de coordinación para la estructura cristalina cúbica simple?

(b) Calcular el factor de empaquetamiento atómico para la estructura cúbica simple.

(Respuesta en www.reverte.com/inicrosites/callister2e).

## PROBLEMA RESUELTO 4.3

### Determinación del volumen de la celda unitaria HCP

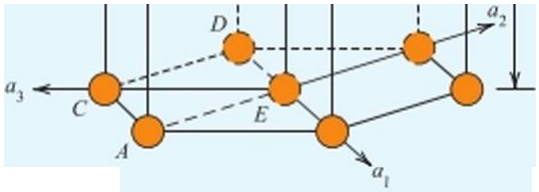



(a) Calcular el volumen de una celda unitaria HCP en términos de sus parámetros de red *a* y *c*.

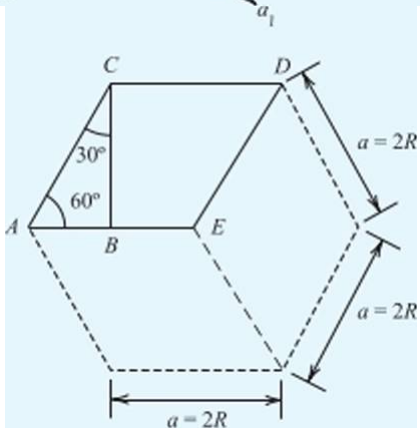
(b) Proporcionar una expresión para este volumen, en términos del radio atómico *R* y el parámetro de red *c*.

*Solución*

(a) Se considera el esquema de celda unitaria con esferas reducidas adyacente para resolver este problema.




El volumen de la celda unitaria es el producto del área de la base por la altura de la celda, *c*. El área de la base es igual a tres veces el área del paralelepípedo *ACDE* que se muestra a continuación. (Este paralelepípedo *ACDE* también está marcado en el esquema de la celda unitaria.)




___El área de *ACDE* es igual a la longitud del segmento *CD* por la altura 2?C, y dado que C£> es igual a *a* y es igual a

$$BC — ¿/\cos(30°) = ——$$

entonces el área de la base es

$$\text{ÁREA} = (3)(CD)(BC) = (3)(a) \qquad \frac{a<3}{2} \qquad \frac{3o^2<3}{2}$$

Una vez más, el volumen de la celda unitaria $V_c$ es el producto de ÁREA por *c*\ de modo que

$$= \text{ÁREA (c)}$$

$$¿^{32}\text{"V3 V .}$$

(4.7a)

2

(b) Para esta parte del problema se necesita establecer la relación entre el parámetro de red *a* y el radio atómico *R*,

$$a = 2R$$

Ahora, sustituyendo esta igualdad en la Ecuación 4.7a se tiene que

$$V_c = \frac{3(2/?)^2 cV3}{2}$$

$$= 6/?^2 CV3 \qquad (4.7b)$$

## 4.5 CÁLCULO DE DENSIDAD EN METALES

El conocimiento de la estructura cristalina de un sólido metálico permite calcular su densidad teórica *p* mediante la relación

Densidad teórica en metales

$$P \sim \frac{nA}{V_C N} \qquad (4\text{-}8)$$

donde

$n$ = número de átomos asociados a cada celda unitaria

$A$ = peso atómico

$K_c$ = volumen de la celda unitaria

$V_A$ = número de Avogadro (6,022 x 10 ' átomos/mol)

## PROBLEMA RESUELTO 4.4

### Cálculo de la densidad teórica del cobre

El cobre tiene un radio atómico de 0,128 nm, una estructura cristalina FCC y un peso atómico de 63,5 g/mol. Calcular su densidad teórica y comparar el resultado con la densidad rcfcrcnciada en la literatura.

*Solución*

Para obtener la solución de este problema se utiliza la Ecuación 4.8. Dado que la estructura cristalina es FCC, el número de átomos por celda unitaria, zz, es igual a 4. Por otro lado, el peso atómico del cobre, $J_{Cu}$, es 63,5 g/mol. El volumen de la celda unitaria FCC, $F_r$, se determinó en el Problema Resuelto 4.1 como 16/? $^{3}$-V 2, para un valor de radio atómico, /?, igual a 0,128 nm.

Sustituyendo estos parámetros en la Ecuación 4.8 se tiene que

$$P = \frac{nA_{Cu}}{V_C N_A} = \frac{nA_{Cu}}{(16\sqrt{2}R^3)N_A}$$

$$= \frac{(4 \text{ átomos/celda unitaria})(63{,}5 \text{ g/mol})}{[16\sqrt{2}(1{,}28 \times 10^{-8} \text{ cm})^3/\text{celda unitaria}](6{,}022 \times 10^{23} \text{ átomos/mol})}$$

$$= 8{,}89 \text{ g/cm}^3$$

El valor de la densidad del cobre en la literatura es 8,94 g/cm$^3$, que está en muy cerca del resultado obtenido.

# Estructuras cristalinas en cerámicos

Los materiales cerámicos se han comentado brevemente en el Capítulo 1, donde se ha indicado que se trata de materiales inorgánicos y no metálicos. La mayoría de los cerámicos son compuestos de elementos metálicos y no metálicos con enlaces interatómicos o bien totalmente iónicos, o predominantemente iónicos con un cierto carácter covalente. El término *cerámico* proviene de la palabra griega *keramikos* que significa "cosa quemada", indicando que las propiedades deseables de estos materiales se consiguen normalmente a través de un proceso de tratamiento térmico de alta temperatura llamado cocción.

Dado que los cerámicos se componen de al menos dos elementos, y a menudo más, sus estructuras cristalinas son generalmente más complejas que las de los metales. El enlace atómico en estos materiales varía entre el puramente iónico y el totalmente covalente, y muchos cerámicos exhiben una combinación de estos dos tipos de enlace, en la que el grado de carácter iónico depende de las clcctroncgatividades de los átomos constituyentes. En la Tabla 4.2 se presenta el porcentaje de carácter iónico para varios materiales cerámicos comunes, determinados a partir de la Ecuación 2.16 y las electronegatividades de la Figura 2.9.

Tabla 4.2
Porcentaje de carácter iónico de los enlaces interatómicos para diversos materiales cerámicos

| Material | Porcentaje de carácter iónico |
|---|---|
| $CaF_2$ | 89 |
| MgO | 70 |
| NaCT | 59 |
| $Al_2O_3$ | 63 |
| $SiO_2$ | 51 |
| $Si_3N_4$ | 34 |
| ZnS | 12 |
| SiC | 12 |

## 4.6 GEOMETRÍAS EN ESTRUCTURAS IÓNICAS

cationes
aniones

En los materiales cerámicos donde el enlace atómico es predominantemente iónico, las estructuras cristalinas se consideran compuestas por iones con carga eléctrica en lugar de átomos. Los iones metálicos, o cationes, tienen carga positiva porque han cedido sus electrones de valencia a los iones no metálicos, o aniones, que se cargan negativamente. En la estructura cristalina de los materiales cerámicos cristalinos influyen principalmente dos características: la magnitud de la carga eléctrica de cada uno de los componentes iónicos y los tamaños relativos de cationes y aniones. Con respecto a la primera característica, el cristal debe ser eléctricamente neutro, es decir, todas las cargas positivas de cationes deben ser equilibradas por un número igual de cargas negativas de aniones. La fórmula química de un compuesto indica la relación de cationes y aniones, o la composición que permite este equilibrio de cargas. Por ejemplo, en el fluoruro de calcio, cada ion de calcio tiene una carga +2 ($Ca^2$ ) y se asocia con iones flúor que tienen una sola carga negativa (F ). Por lo tanto, debe haber el doble de F que de iones $Ca^{2}$*, tal como se refleja en la fórmula química $CaF_2$.

El segundo criterio depende de los tamaños o radios iónicos de los cationes y aniones, 'c Y ʳA> respectivamente. Dado que los elementos metálicos se desprenden de electrones cuando se ionizan, los cationes son normalmente más pequeños que los aniones, y, en consecuencia, la relación $r_c/r_A$ es inferior a la unidad. Cada catión prefiere tener la mayor cantidad de aniones vecinos como sea posible. Los aniones también desean estar rodeados por el máximo número de cationes vecinos.

Las estructuras cristalinas cerámicas estables se forman cuando los aniones que rodean un catión están todos en contacto con él, como se ilustra en la Figura 4.4. El número de coordinación (es decir, el número de aniones vecinos más cercanos para un catión) está relacionado con la relación de radios entre cationes y aniones, de modo que para un número de coordinación determinado hay una relación $r_c/r_A$ crítica o mínima a la cual se establece este contacto catión-anión (Figura 4.4). Esta relación puede determinarse a partir de consideraciones simplemente geométricas (véase Problema Resuelto 4.5).

Los números de coordinación y las geometrías entre vecinos próximos para diversas relaciones $r_c/r_A$ se presentan en la Tabla 4.3. Para relaciones de $r_c/r_A$ menores que 0,155, el catión es muy pequeño y estará unido a dos aniones de una manera lineal. Si $r_c/r_A$ tiene un valor entre 0,155 y 0,225, el número de coordinación para el catión es 3. Esto significa

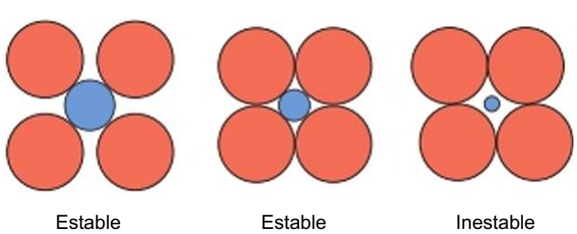



Figura 4.4 Configuraciones de coordinación anión-catión estables e inestables. Los círculos rojos representan aniones y los círculos azules corresponden a los cationes.

Tabla 4.3
Números de coordinación y geometrías para diferentes relaciones de radios cationes-aniones (fc/^A)

| Número de coordinación | Relación de radios catión-anión | Geometría de coordinación |
|---|---|---|
| 2 | <0,155 | |
| 3 | 0,155-0,225 | |
| 4 | 0,225-0,414 | "**A |
| 6 | 0,414-0,732 | |
| 8 | 0,732-1,0 | |

**Fuente:** W. D. Kingcry, H. K. Bowen y D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics,* 2a edición. Copyright © 1976 por John Wiley & Sons, New York. Reproducción autorizada por John Wiley & Sons, Inc.

que cada catión está rodeado por tres aniones, formando un triángulo equilátero plano con el catión situado en el centro. Para $r_c$-/$r_A$ entre 0,225 y 0,414, el número de coordinación es 4 y el catión se encuentra en el centro de un tetraedro, rodeado por cuatro aniones localizados en cada uno de los vértices. Para $r_c/r_A$ entre 0,414 y 0,732 se puede considerar que el catión está situado en el centro de un octaedro, rodeado por seis aniones, uno en cada vértice, como también se muestra en la tabla. El número de coordinación para $r_c/r_A$ entre 0,732 y I es igual a 8, con los aniones ubicados en los vértices de un cubo y un catión colocado en el centro. Para una relación de radios mayor que la unidad, el número de coordinación es 12. Los valores más comunes para los materiales cerámicos son 4, 6 y 8. En la Tabla 4.4 se dan los radios iónicos de diversos aniones y cationes muy comunes en los materiales cerámicos.

Las relaciones entre el número de coordinación y los cocientes de radios catión-anión (indicadas en la Tabla 4.3) se basan en consideraciones geométricas y suponiendo un modelo de “esfera rígida" para los iones, por tanto, estas relaciones son aproximadas y puede haber excepciones. Por ejemplo, algunos compuestos cerámicos con relaciones $r_c/r_A$ superiores a 0,414, en los que la unión es altamente covalente (y dircccional), tienen un número de coordinación de 4 (en lugar de 6).

**Tabla 4.4**
Radios Iónicos para diversos cationes y aniones con número de coordinación de 6

| Catión | Radio iónico (nm) | Anión | Radio iónico (nm) |
|---|---|---|---|
| $Al^{3}$* | 0,053 | Br | 0,196 |
| $Ba^{2}$’ | 0,136 | cr | 0,181 |
| $Ca^{2}$* | 0,100 | $F^{-}$ | 0.133 |
| Cs* | 0,170 | $1^{-}$ | 0,220 |
| $Fe^{2}$* | 0,077 | $O^{2}$ | 0,140 |
| $Fe^{3}$* | 0,069 | $S^{2-}$ | 0,184 |
| K* | 0,138 | | |
| $Mg^{2}$* | 0,072 | | |
| $Mn^{2}$ | 0,067 | | |
| Na* | 0,102 | | |
| $Ni^{2}$* | 0,069 | | |
| $Si^{4}$* | 0,040 | | |
| $Ti^{4}$* | 0,061 | | |

El tamaño de un ion depende de varios factores. Uno de ellos es el número de coordinación, ya que el radio iónico tiende a aumentar a medida que se incrementa el número de iones vecinos de carga opuesta. Los valores de radios iónicos proporcionados en la Tabla 4.4 son para un número de coordinación de 6, de modo que estos valores de radios serán mayores para un número de coordinación de 8 y menores si el número de coordinación es 4.

El otro factor que influye en el valor del radio de un ion es la carga de éste. Así, por ejemplo, según la Tabla 4.4, los valores de radio para $Fe^{2}$’ y Fe' son 0,077 y 0,069 nm. respectivamente, mientras que el radio de un átomo de hierro vale 0,124 nm. Cuando se extrae un electrón de un átomo o de un ion, los electrones de valencia restantes se unen al núcleo con más fuerza, con lo que se produce una disminución en el radio iónico. Por el contrario, el tamaño iónico aumenta cuando se añaden electrones a un átomo o a un ion.

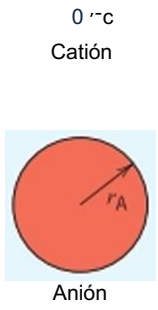
## PROBLEMA RESUELTO 4.5

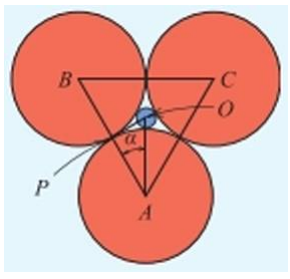
### Cálculo de la relación mínima de radios catión-anión para un número de coordinación de 3

Demostrar que la relación mínima de radios catión-anión para un número de coordinación de 3, es 0.155.

*Solución*

Para esta coordinación, el catión pequeño está rodeado por tres aniones para formar un triángulo equilátero *ABC,* como se muestra en el esquema adjunto; los centros de los cuatro iones son coplanares.




Así, el ejercicio se reduce a un problema relativamente simple de trigonometría plana. Considerando el triángulo rectángulo *A PC),* queda claro que las longitudes de los lados están relacionadas con los radios del anión y del catión, $r_A$ y $r_c$, según

$$AP = r_A$$

y

$$\overline{A\,O} = r_A + r_c$$

Además, la relación de longitudes de los lados, *AP/AO,* es función del ángulo *a* según

$$\frac{AP}{AO} \quad \text{eos } a$$

La magnitud de *a* es 30°, ya que la línea *A O* es la bisectriz del ángulo de 60° *PAC.* Por tanto,

$$\frac{AP}{A\,O} = \frac{r_A}{r_A + r_c} = \text{eos } 30 \qquad \frac{/3}{2}$$

Resolviendo la expresión de la relación de radios catión-anión,

$$\frac{1 - <3/2}{\text{\'T/2}} \qquad 0{,}155$$

## 4.7 ESTRUCTURAS CRISTALINAS TIPO AX

Algunos de los materiales cerámicos más comunes son aquellos en los cuales el número de cationes y de aniones es el mismo. Esto se refiere a menudo como compuestos AX, donde A indica el catión y X el anión. Hay varias estructuras cristalinas diferentes para compuestos AX, que suelen adoptar el nombre de un material común que presenta esa estructura particular.

### Estructura de sal común

Tal vez la estructura cristalina AX más común es la del tipo *cloruro de sodio* (NaCl) o *halita.* El número de coordinación para cationes y aniones es 6 para ambos y, por tanto, la relación de radios catión-anión está entre 0,414 y 0,732. La celda unitaria para esta estructura cristalina (Figura 4.5) se genera a partir de una disposición FCC de aniones, con uno de ellos situado en el centro del cubo y otros aniones en el centro de cada una de las 12 aristas del cubo. Los cationes, por su lado, se disponen también según una estructura cristalina equivalente, con los cationes en los centros de las caras. Por tanto, la estructura cristalina de sal común puede considerarse como la combinación de dos redes FCC: una compuesta de cationes y otra de aniones. Algunos materiales cerámicos comunes que adoptan esta estructura cristalina son NaCl, MgO, MnS, LiF y FeO.

### Estructura de cloruro de cesio

La Figura 4.6 muestra la celda unitaria para la estructura cristalina del *cloruro de cesio* (CsCl), en la que el número de coordinación es 8 para ambos tipos de iones. Los aniones se encuentran en cada uno de los vértices de un cubo, mientras que el centro del cubo está ocupado por un catión. Si se intercambian las posiciones de aniones con cationes y viceversa, se obtiene la misma estructura cristalina, que *no* es una estructura BCC porque los puntos de la red están ocupados por distintos tipos de iones.

### Estructura de blenda de zinc

Una tercera estructura AX es la que contempla un número de coordinación de 4 para los iones que la forman; esto es, todos los iones están coordinados tetraédricamente. Esta estructura se llama estructura de *blenda de zinc,* o *esfaleriia,* que es el término mineralógico para el sulfuro de zinc (ZnS). Una celda unitaria de este tipo se presenta en la Figura 4.7, en la que todas las posiciones de los vértices y de las caras de la celda cúbica están ocupadas

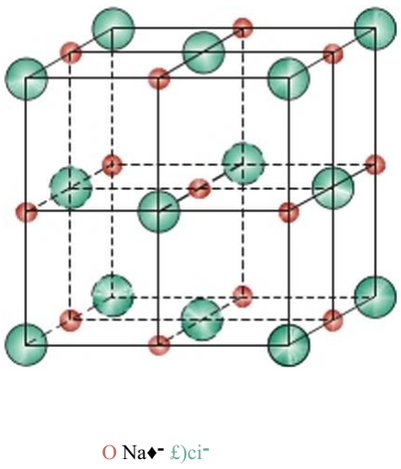



Figura 4.5 Celda unitaria para la estructura cristalina de sal común o balita (NaCl).

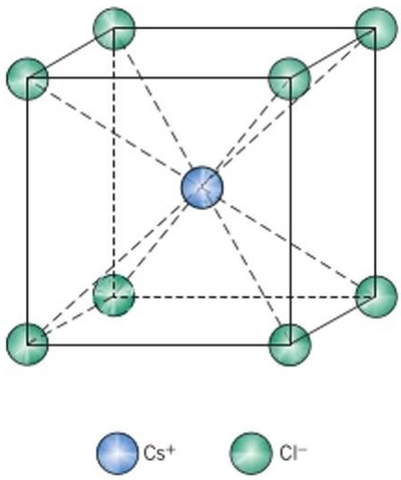



Figura 4.6 Celda unitaria para la estructura cristalina de cloruro de cesio (CsCl).

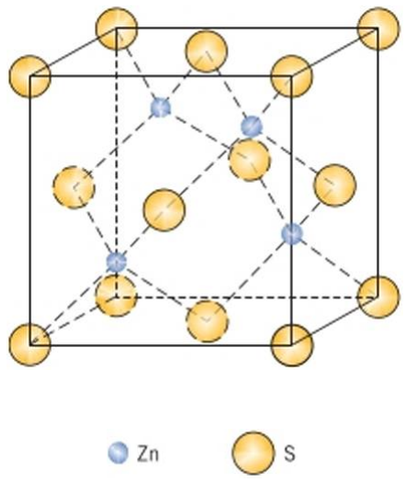



Figura 4.7 Celda unitaria para la estructura cristalina de blenda de zinc (ZnS).

por átomos de S, mientras que los átomos de Zn ocupan posiciones tctracdricas interiores. Si las posiciones atómicas de Zn y S se invierten, resulta una estructura equivalente, en la que cada átomo de Zn está unido a cuatro átomos de S, y viceversa. El enlace atómico para compuestos que adoptan esta estructura (Tabla 4.2) es, en gran parte, altamente covalente, como sucede con ZnS, ZnTe y SiC.

## 4.8 ESTRUCTURAS CRISTALINAS TIPO $A_mX_p$

Si las cargas de cationes y aniones no son iguales, un compuesto iónico presenta una fórmula química $A_{l)r}X_f''$ donde *ni* y/0 *p* 1. Un ejemplo común es la estructura cristalina $AX_2$, que es la que presenta *fluorita* ($CaF_2$). La relación de radios iónicos $r_c/r_A$ para $CaF_2$ es aproximadamente 0,8, lo que, de acuerdo con la Tabla 4.3, proporciona un número de coordinación de 8. Los iones de calcio están situados en los centros de una celda cúbica, con iones de flúor en los vértices. La fórmula química indica que sólo hay la mitad de iones $Ca^2$ que de iones $F^-$ y, por tanto, la estructura cristalina es similar a la de CsCl (Figura 4.6), excepto en que sólo la mitad de las posiciones centrales de las celdas cúbicas están ocupadas por iones $Ca^{2'}$. La celda unitaria se compone, pues, de ocho cubos, como se indica en la Figura 4.8. Otros compuestos con esta estructura cristalina son $ZrO_2$ (cúbica), $UO_2$, $PuO_2$ y $ThO_2$.

## 4.9 ESTRUCTURAS CRISTALINAS TIPO $A_mB_nX_p$

En algunos compuestos cerámicos es posible que haya más de un tipo de catión. Para las estructuras con dos cationes (representados por A y B), su fórmula química puede ser designada como $A_{„}B''X_{/r}$ El titanato de bario ($BaTiO_3$), que contiene los cationes $Ba^{2'}$ y $Ti^{4+}$, pertenece a este grupo. Este material tiene una *estructura cristalina de perovskita* y presenta unas propiedades electromecánicas bastante interesantes que se comentarán más adelante. A temperaturas superiores a 120 °C, la estructura cristalina de la perovskita es cúbica y su celda unitaria se muestra en la Figura 4.9, donde se aprecia que los iones $Ba^2$ están situados en los ocho vértices del cubo y un solo catión $Ti^{4'}$ está en el centro del cubo, con los iones $O^2$ localizados en el centro de cada una de las seis caras.

En la Tabla 4.5 se resumen las características de las estructuras de sal común, cloruro de cesio, blenda de zinc, fluorita y perovskita, en términos de relaciones de radios catión-anión y de números de coordinación, dando ejemplos de cada uno. Naturalmente, son posibles muchas otras estructuras cristalinas para materiales cerámicos.

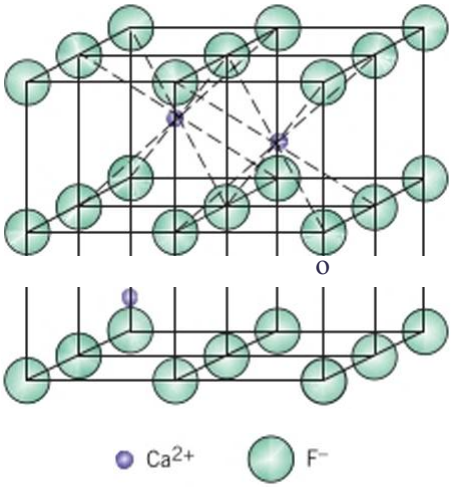



Figura 4.8 Celda unitaria de la estructura cristalina de fluorita (CaF,).

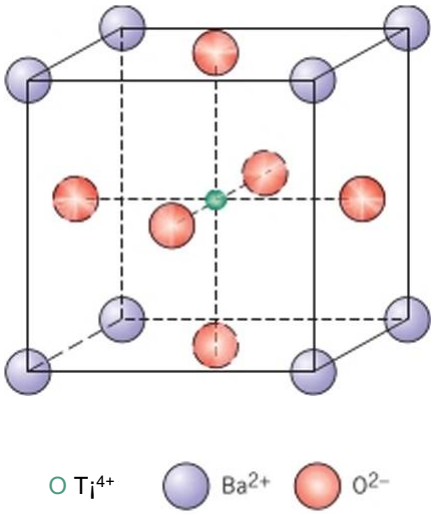



Figura 4.9 Celda unitaria para la estructura cristalina de perovskita.

Tabla 4.5 Resumen de algunas estructuras cristalinas de cerámicos comunes

| Nombre de la estructura | Tipo de estructura | Empaquetamiento de aniones | Número de coordinación: Catión | Número de coordinación: Anión | Ejemplos |
|---|---|---|---|---|---|
| Sal común (cloruro de sodio) | AX | FCC | 6 | 6 | NaCl, MgO, FeO |
| Cloruro de cesio | AX | Cúbico simple | 8 | 8 | CsCI |
| Blenda de zinc (blenda) | AX | FCC | 4 | 4 | ZnS, SiC |
| Fluorita | $AX_2$ | Cúbico simple | 8 | 4 | $CaF_2$, $UO_2$, $ThO_2$ |
| Perovskita | $ABX_3$ | FCC | 12(A)<br>6(B) | 6 | BaTiOj, $SrZrO_3$, SrSnO, |
| Espinela | $AB_2X_4$ | FCC | 4(A)<br>6(B) | 4 | $MgAl_2O_4$, $FeAI_2O_4$ |

Fuente: W. D. Kingery, H. K. Bowen y D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics,* 2a edición. Copyright © 1976 por John Wiley & Sons, New York. Reproducción autorizada por John Wiley & Sons, Inc.

## PROBLEMA RESUELTO 4.6

### Predicción de la estructura cristalina en cerámicos

A partir de los valores de radios iónicos (Tabla 4.4), ¿qué estructura cristalina se puede esperar para el FeO?

*Solución*

En primer lugar, hay que considerar que FeO es un compuesto de tipo AX. A continuación se determina la relación de radios catión-anión que, a partir de la Tabla 4.4, es

$$r_0 2- = \frac{2\text{^}21}{0{,}140\text{nm}} = 0>550$$

Este valor se encuentra entre 0,414 y 0,732 y, por tanto, según la Tabla 4.3, el número de coordinación del ion $Fe^{2‘}$ es 6. Este es también el número de coordinación de $O^2$ porque hay el mismo número de cationes que de aniones. La estructura cristalina estimada es la de sal común, que es la estructura cristalina AX que tiene un número de coordinación de 6, como se indica en la Tabla 4.5.

*Autoevaluación 4.2* La Tabla 4.4 proporciona los valores de 0,138 y 0,140 nm para los radios iónicos de K' y $O^2$ respectivamente.

**(a)** ¿Cuál es el número de coordinación para cada ion $O^2$ ?
(b) Describir de forma concisa la estructura cristalina resultante para $K_2O$.
**(c)** Explicar por qué se llama *estructura antifluorita.*

(Respuesta en www.reverte.com microsites callistcr2c).

## 4.10 CÁLCULOS DE DENSIDAD EN CERÁMICOS

Es posible calcular la densidad teórica de un material cerámico cristalino a partir de la celda unitaria de una manera similar a la descrita en la Sección 4.5 para los metales. En este caso la densidad *p* se puede determinar usando una forma modificada de la Ecuación 4.8, como sigue:

Densidad teórica para materiales cerámicos

$$\frac{n'ÇLAç + Z/Í_A)}{V^{\wedge}\text{-}N} \qquad (4.9)$$

donde

w′ = el número de unidades fórmula (o fórmulas unitarias) dentro de la celda unitaria[2]

$L4_C$ = la suma de los pesos atómicos de todos los cationes en la unidad de fórmula

$U_A$ = la suma de los pesos atómicos de todos los aniones en la unidad de fórmula

$K_c$ = *el* volumen de la celda unitaria

$N_A$ = el número de Avogadro, 6,022 x $10^{2'}$ unidades de formula/mol

### PROBLEMA RESUELTO 4.7

#### Cálculo de la densidad teórica para el cloruro de sodio

Partiendo de la estructura cristalina, calcular la densidad teórica para el cloruro de sodio. ¿Cómo se puede comparar con el valor de densidad reportado en la literatura?

***Solución***

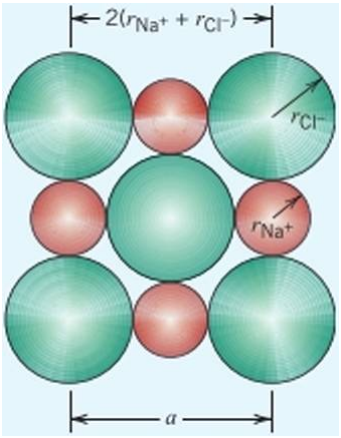
La densidad teórica se puede determinar utilizando la Ecuación 4.9, para la cual *n',* que es el número de unidades de NaCl por celda unitaria, es 4, porque tanto los iones sodio y los de cloruro forman redes FCC. Por otra parte,

$$XA_C = J_{Na} = 22{,}99 \text{ g/mol}$$

$$XA_Á = A_C i = 35{,}45 \text{ g/mol}$$

[2]La *unidad fórmula o fórmula unitaria* se refiere a todos los iones que se incluyen en la fórmula química unitaria. Por ejemplo, para $BaTiO_3$, una fórmula unitaria consta de un ion bario, un ion titanio, y tres iones oxígeno.

Dado que la celda unitaria es cúbica, = ¿$z^3$, siendo *a* la longitud de arista de la celda unitaria. Para la cara de la celda unitaria cúbica que se muestra en la figura adjunta,




$$= 2r_{Na}* + 2r_{cr}$$

$r_{Na}$+ Y ʳci ˢᵒⁿ los radios iónicos de sodio y cloro, respectivamente, que según la Tabla 4.4 son 0,102 y 0,181 nm.

Por tanto.

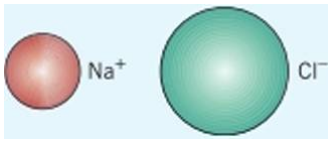
$$Ve = o^3 = (2'W + 2'ci)^3$$

Finalmente,

$$\frac{+ (!J_c}{Na' + 2rcr)^3\text{^}A/2)}$$

$$\frac{4(22,99 + 35,45)}{[x\ 0,102)2\ 10^{-}x\ 0,181)2 -4\ (^7\ !()^{-}x\ 6,022)^3[(^7\ 10^{23})}$$

$$= 2,14\ g/cm^3$$




Al comparar este resultado con el valor reportado por la literatura (2,16 $g/cm^3$), se considera que el valor calculado es suficientemente adecuado.

## 4.11 CERÁMICOS DE BASE SILICATO

Los *silicatos* son materiales compuestos principalmente de silicio y oxígeno, los dos elementos más abundantes en la corteza terrestre y, por consiguiente, la mayor parte de los suelos, rocas, arcillas y arena están dentro de la clasificación de silicatos. En lugar de caracterizar las estructuras cristalinas de estos materiales en términos de celdas unitarias, es más conveniente considerar varias combinaciones de tetraedros SiOÍ (Figura 4.10). Cada átomo de silicio está unido a cuatro átomos de oxígeno, situados en los vértices del tetraedro, y con el átomo de silicio colocado en el centro. Puesto que ésta es la unidad básica de los silicatos, se suele considerar una entidad con carga negativa.

A menudo, los silicatos no se consideran iónicos porque los enlaces interatómicos Si O tienen un importante carácter envalente (Tabla 4.2), son direccionales y relativamente fuertes. Independientemente del carácter del enlace Si-O, hay una carga formal de -4 asociada con cada tetraedro SiOÍ porque cada uno de los cuatro átomos de oxígeno requiere de un electrón extra para lograr una estructura electrónica estable. Diversas estructuras de silicato surgen de las diferentes disposiciones que pueden adoptar las unidades SiO^ , en una, dos y tres dimensiones.

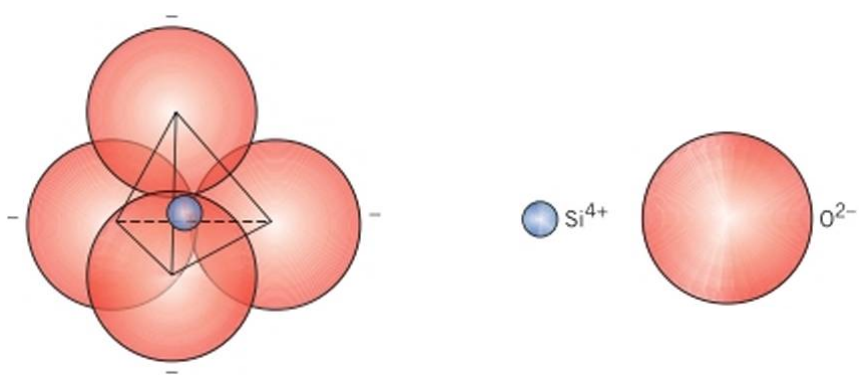



Figura 4.10 Tetraedro de silicio-oxígeno (SiOÍ-).

## Sílice

Químicamente, el silicato más simple es el dióxido de silicio o sílice ($Si()_2$). Estructuralmcnte, se genera una red tridimensional cuando los átomos de oxígeno de los vértices de cada tetraedro son compartidos por tetraedros adyacentes. Así, el material es eléctricamente neutro y todos los átomos tienen estructuras electrónicas estables. En estas circunstancias, la relación atómica Si-0 es de 1:2, como se indica en la fórmula química.

Si estos tetraedros están dispuestos de una manera regular y ordenada, se forma una estructura cristalina. Existen tres formas cristalinas primarias polimórflcas de sílice: cuarzo, cristobalita (Figura 4.11) y tridimita. Sus estructuras son relativamente complicadas y comparativamente abiertas; es decir, los átomos no están empaquetados al máximo y, a consecuencia de ello, estas sílices cristalinas tienen densidades relativamente bajas. Por ejemplo, a temperatura ambiente, el cuarzo tiene una densidad de sólo 2,65 g/cm$^3$. La resistencia de los enlaces interatómicos Si-0 se refleja en una temperatura de fusión relativamente alta, de 1710 °C.

## Vidrios de sílice

La sílice también puede existir como un sólido no cristalino o vidrio, con un alto grado de alcatoricdad atómica, que es una característica del estado líquido. Este material se conoce como *sílice fundida*, o *sílice vitrea.* Igual que con la sílice cristalina, la unidad básica es el tetraedro SiOj , y más allá de esta estructura hay un desorden considerable. Las estructuras de la sílice cristalina y no cristalina se comparan, de forma esquemática, en la Figura 3.11. Otros óxidos (por ejemplo, $B_2O_3$ y $GeO_2$) también pueden formar estructuras vitreas (y estructuras poliédricas similares a las mostradas en la Figura 4.10). Estos materiales, así como $SiO_2$, se denominan *fonnadores de red.*

Los vidrios inorgánicos comunes que se utilizan para envases, ventanas, etc., son vidrios de sílice a los que se han añadido otros óxidos como CaO y $Na_2O$. Estos óxidos no forman redes poliédricas, sino que sus cationes se incorporan a la red de S1O4 y la modifican, de ahí la denominación de estos aditivos como *modificadores de red.* En la Figura 4.12 se muestra una representación esquemática de la estructura de un vidrio de silicato de sodio. Otros sólidos, como $Ti()_2$ y $A1_2O_3$, no son formadores de red pero pueden ser sustitutivos del silicio y se convierten en parte de la red, estabilizándola, y se denominan óxidos *intermedios.* Desde una perspectiva práctica, la adición de modificadores e intermedios disminuye el punto de fusión y la viscosidad de un vidrio, lo que facilita su conformado a temperaturas más bajas (Sección 17.8).

## Silicatos

En los silicatos, uno, dos o tres de los átomos de oxígeno en los vértices de los tetraedros SiOÍ son compartidos por otros tetraedros para formar estructuras más complejas. Algunas de ellas, representadas en la Figura 4.13, tienen fórmulas S1O4 , $Si_2O_7$ , $Si_3O^{\wedge-}$, y así sucesivamente. También son posibles estructuras de cadena sencilla, como en la Figura 4.13e. Los cationes cargados positivamente, tales como $Ca^{2"}$, $Mg^{?}$ y $Al^{\cdot'}$ cumplen con dos funciones: en primer lugar, compensan las cargas negativas de las unidades de S1O4 hasta alcanzar la neutralidad de carga, y en segundo lugar, estos cationes enlazan los tetraedros S1O4 entre si.

### *Silicatos simples*

De estos silicatos, los más simples estructuralmcnte son los que tienen tetraedros aislados (Figura 4.13a). Por ejemplo, la forsterita ($Mg_2SiO_4$) tiene el equivalente a dos iones $Mg^2$ asociados con cada tetraedro, de tal manera que cada ion $Mg^2$ tiene seis oxígenos como vecinos más cercanos.

El ion $Sí_2O\tau^{"}$ se forma cuando dos tetraedros comparten un átomo de oxigeno (Figura 4.136). La akermanita ($Ca_2MgSi_2O_7$) es un mineral que tiene el equivalente de dos iones $Ca^{2\prime}$ y un ion $Mg^2$ enlazados a cada unidad $Si_2O_7$ .

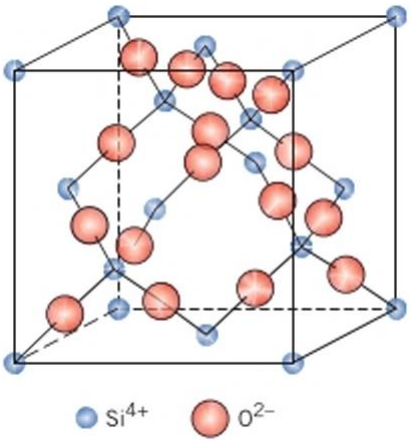



**Figura 4.11** Disposición de átomos de silicio y de oxígeno en una celda unitaria de cristobalita, una forma polimorfica de $SiO_2$.

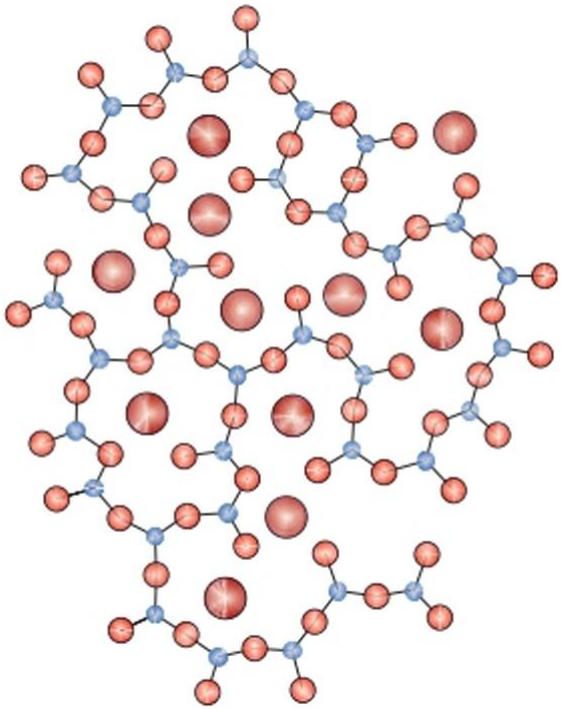



**Figura 4.12** Representación esquemática de las posiciones de iones en un vidrio de silicato de sodio.

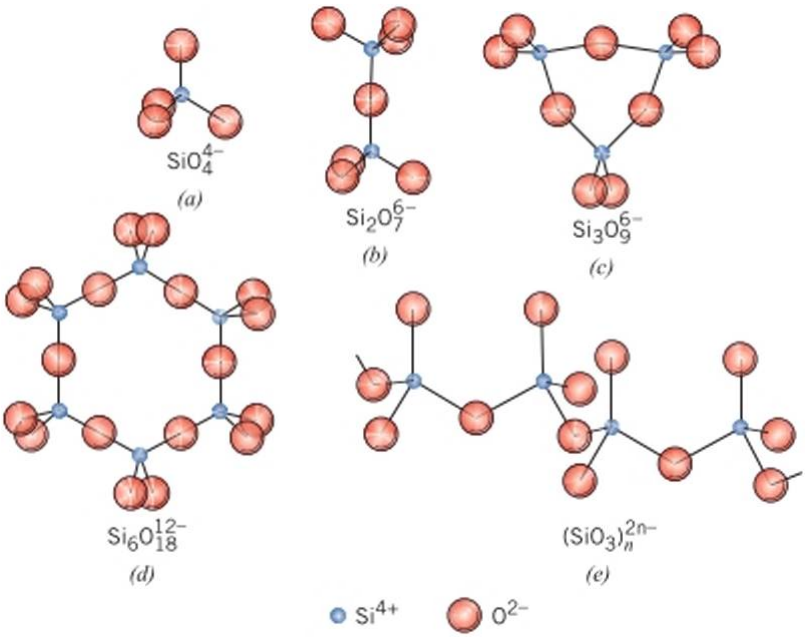



**Figura 4.13** Cinco estructuras de silicatos iónicos formados a partir de tetraedros de Si(){ .

## *Silicatos laminares*

La compartición de tres iones de oxígeno en cada uno de los tetraedros también puede formar una estructura bidimensional en forma de láminas o capas (Figura 4.14). Para obtener esta estructura, la fórmula unidad repetitiva se representa por $(Si_2O_5)^{2}$". La carga negativa neta se asocia con los átomos de oxígeno no enlazados que sobresalen del plano de la página. La electroneutralidad se establece normalmente por medio de una segunda

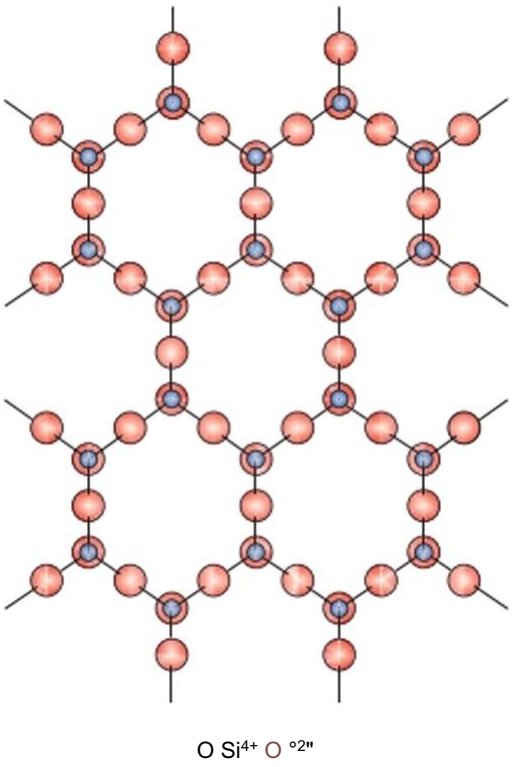



Figura 4.14 Representación esquemática de la estructura bidimcnsional de la lámina de silicato que tiene una unidad de fórmula repetida de $(Si_2O_5)^{2"}$.

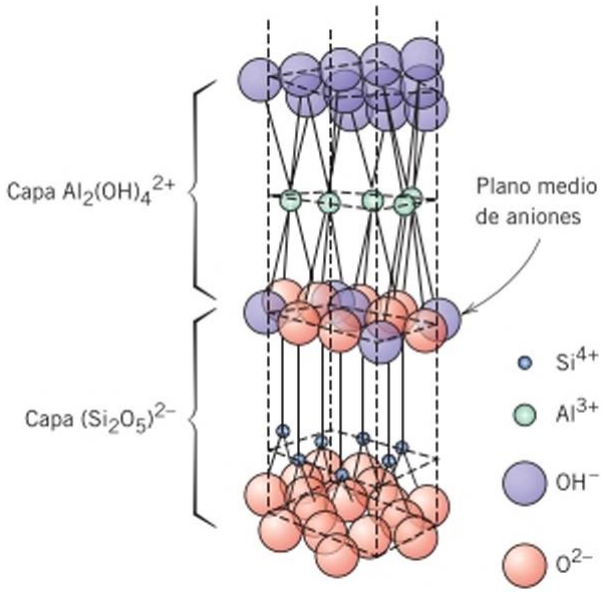



Figura 4.15 Estructura de arcilla de caolinita. [Adaptado de W. E. Hauth, "Crystal Chemistry of Ceramics," *American Ceramic Bulletin* 30 Sociedad, no. 4 (1951): 140.]

estructura de lámina plana que tiene un exceso de cationes, que se enlazan a estos átomos de oxígeno no saturados de la capa de $Si_2O_5$. Tales materiales se denominan silicatos laminares y su estructura básica es característica de las arcillas y otros minerales.

Uno de los minerales de arcilla más común, la caolinita, tiene una estructura relativamente simple de silicato laminar de dos capas. La arcilla de caolinita tiene la fórmula $Al_2(Si_2O_5)(()H)_4$, en la que la capa tctracdrica de sílice, representada por $(Si_2O_5)^{2-}$, se hace eléctricamente neutra por una capa adyacente de $A1_2(OH)^{\wedge'}$. Una capa aislada de esta estructura se muestra en la Figura 4.15, que está seccionada en la dirección vertical para proporcionar una mejor perspectiva de las posiciones de los iones; en la figura se muestran las dos capas distintas. El plano medio de aniones consta de iones $O^{2-}$ de la capa $(Si_2O_5)^{2-}$, así como iones OH , que son una parte de la capa de $A1_2(OH)|^+$. Considerando que el enlace dentro de esta estructura de dos capas es fuerte e intermedio entre iónico y covalente, las capas adyacentes sólo se unen débilmente entre sí por enlaces de Van der Waals.

Un cristal de caolinita está formado por un conjunto de capas dobles, o láminas apiladas paralelamente y que forman pequeñas placas planas casi hexagonales, habitualmente inferiores a 1 pm en diámetro. La Figura 4.16 muestra una micrografía electrónica de cristales de caolinita, que permite apreciar las placas de cristal hexagonal y su apilamiento.

Estas estructuras laminares de silicato no se limitan a las arcillas, sino que se encuentran en otros minerales como talco $[Mg_3\ (Si_2O_5)_2(OI\ I)_2]$ y micas moscovita $[KAl_3Si_3O!_0(OH)_2]$, que son materias primas cerámicas importantes. Como se puede deducir de las fórmulas químicas, las estructuras de algunos silicatos son de las más complejas de todos los materiales inorgánicos.

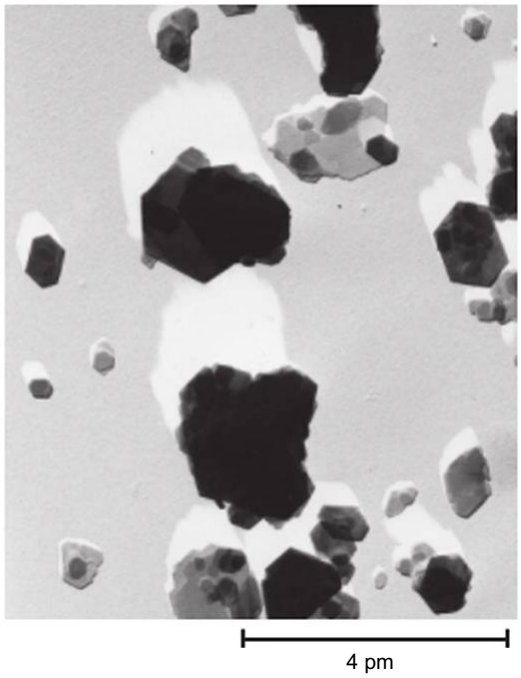



**Figura 4.16** Micrografía electrónica de cristales de caolinita, en forma de placas hexagonales, algunos de los cuales presentan apilamiento. ><7500.

## 4.12 CARBONO

Aunque no es uno de los elementos más abundantes en la Tierra, el carbono afecta a nuestras vidas de manera indiscutible. Existe en estado elemental en la naturaleza y el carbono sólido se ha utilizado en todas las civilizaciones, desde tiempos prehistóricos. Actualmente, las propiedades únicas (y la combinación de propiedades) de las diversas formas del carbono, hacen que se considere extremadamente importante en muchos sectores comerciales, incluidas las tecnologías de vanguardia.

El carbono existe en dos formas alotrópicas -diamante y grafito- así como en estado amorfo. El grupo de materiales de carbono no queda recogido en los esquemas tradicionales de clasificación de metales, cerámicos o polímeros. Sin embargo, se ha optado por considerarlos en este capítulo porque a veces el grafito se clasifica como un material cerámico. Así, el tratamiento de los carbonos se centra, principalmente, en las estructuras de diamante y de grafito, y los detalles sobre las propiedades y aplicaciones (actuales y potenciales) de ambos, así como de los nanocarbonos (fullerenos, nanotubos de carbono y grafeno), se presentan en las Secciones 14.16 y 14.17.

### Diamante

El diamante es una estructura polimórfica mctacstablc de carbono, a temperatura ambiente y a presión atmosférica. Su estructura cristalina es una variante de la estructura de blenda de zinc (Figura 4.7), en la que todas las posiciones (tanto las de Zn como las de S) están ocupadas por átomos de carbono. La celda unitaria del diamante se muestra en la Figura 4.17. Cada átomo de carbono presenta hibridación *sp'* para enlazarse (tetraédricamente) a otros cuatro átomos de carbono, mediante enlaces covalcntcs extremadamente fuertes, que se han comentado en Sección 2.6 (y representado en la Figura 2.14). La estructura cristalina del diamante se denomina estructura *cúbica de diamante,* que se encuentra también en otros elementos del Grupo IVA de la tabla periódica, como germanio, silicio y estaño gris por debajo de 13 °C.

### Grafito

La otra estructura polimórfica del carbono es el grafito, que tiene una estructura cristalina claramente diferente de la del diamante y es estable a temperatura y presión ambientales. La estructura del grafito está compuesta por capas de átomos de carbono que están en los vértices de hexágonos regulares en planos básales paralelos (Figura 4.18). Dentro de

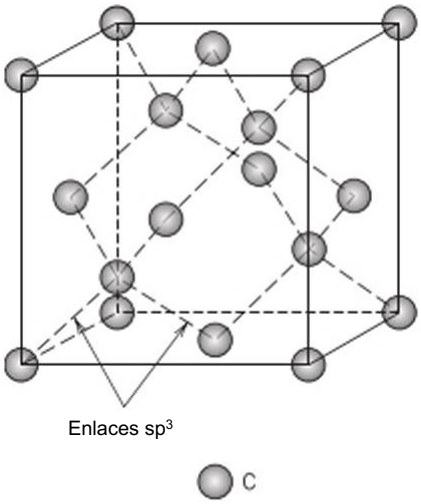



Figura 4.17 Celda unitaria para la estructura cristalina cúbica de diamante.

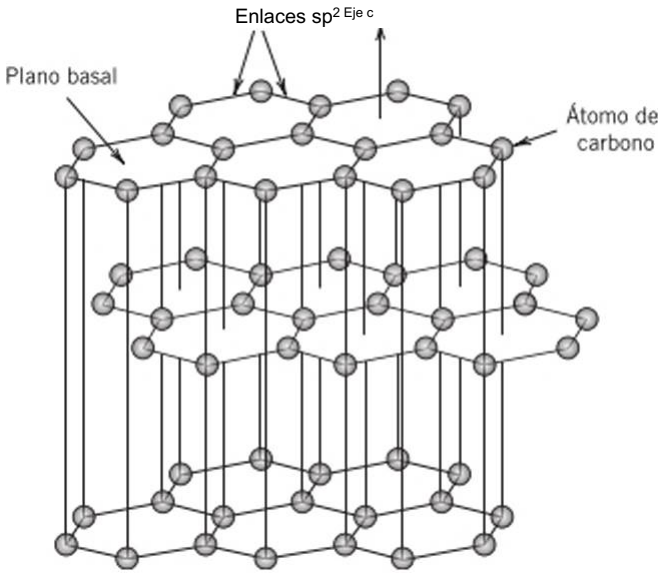



Figura 4.18 Estructura de grafito.

estos planos (capas o láminas), el enlace, de tipo covalente,[3] se produce entre orbitales híbridos $sp^2$ de átomos de carbono adyacentes y coplanares. Esta configuración hexagonal con hibridaciones $sp^2$ en los átomos de carbono está representada en la Figura 2.18. El cuarto electrón de enlace de cada átomo está deslocalizado, de modo que no pertenece a ningún átomo específico ni a ningún enlace, y su orbital se convierte en parte de un orbital molecular que se extiende sobre átomos adyacentes y reside entre las capas. Además, los enlaces de capas intermedias se orientan perpendicularmente a estos planos, es decir, en la dirección *c* observada en la Figura 4.18, y son de tipo Van der Waals.

## 4.13 CRISTALINIDAD EN POLÍMEROS

El estado cristalino existe en los materiales poliméricos. Mientras la cristalinidad en los metales y en los cerámicos significa disposición de átomos y moléculas, en los polímeros implica ordenación de moléculas y, por tanto, la complejidad es mayor. La cristalinidad en polímeros se considera como el empaquetamiento de cadenas moleculares que conducen a una disposición atómica ordenada. Las estructuras cristalinas pueden especificarse en términos de celdas unitarias bastante complejas. Por ejemplo, la Figura 4.19 muestra la celda unitaria del polictilcno, de simetría ortorrómbica (Tabla 3.1), y la compara con la estructura de la cadena molecular. Naturalmente, las cadenas moleculares se extienden también más allá de la celda unitaria, como se muestra en la figura.

cristalinidad en polímeros

Las sustancias moleculares con moléculas pequeñas (p. ej., agua y metano) normalmente son totalmente cristalinas (como sólidos) o totalmente amorfas (como líquidos). Las moléculas poliméricas, como consecuencia de su tamaño y complejidad, son a menudo sólo parcialmente cristalinas (o scmicristalinas), con regiones cristalinas dispersas dentro de un material amorfo. En la región amorfa aparecen cadenas desordenadas o desalineadas, condición muy común debido a las torsiones, pliegues y dobleces de las cadenas que impiden la ordenación estricta de cada segmento de cada cadena. Otros efectos estructurales que influyen en la determinación del grado de cristalinidad se comentan a continuación.

'Una sola capa de este grafito *sp*~ unido se llama *grafeno* y es uno de los nanomateriales de carbono que se comentan en la Sección 13.9.

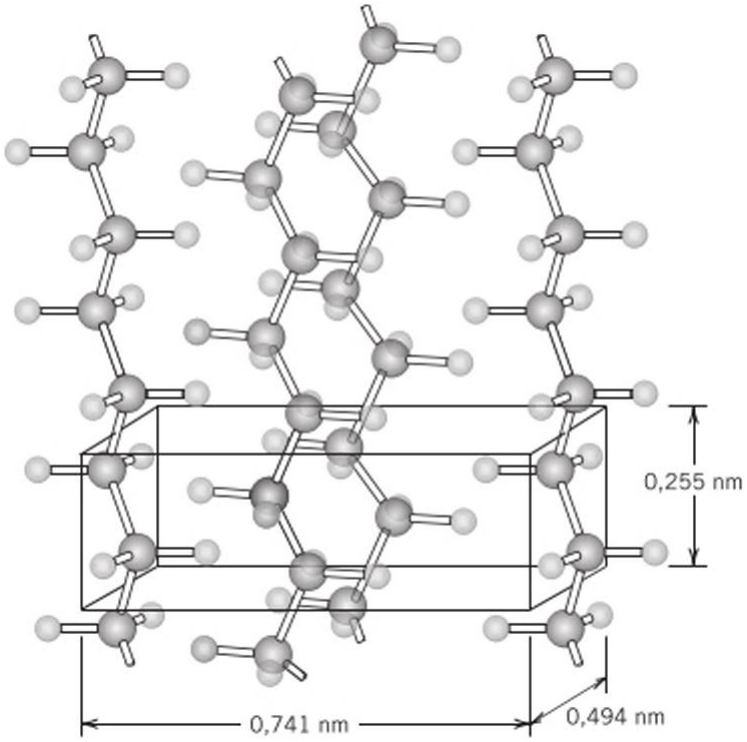



Figura 4.19 Disposición de las cadenas moleculares en una celda unitaria de polietileno. (De *Chemical Crystallography: An Introduction to Optical and X-ray Methods,* por Bunn ( 1945), Fig. 143, p 233. Con el permiso de Oxford University Press.)

Oc O H

El grado de cristalinidad en un polímero puede variar desde completamente amorfo a casi enteramente cristalino (hasta 95%, aproximadamente). Los metales son casi siempre totalmente cristalinos y los cerámicos son totalmente cristalinos o totalmente no cristalinos. Los polímeros scmicristalinos son, en cierto sentido, análogos a las aleaciones metálicas bifásicas comentadas anteriormente.

Porcentaje de cristalinidad (polímeros scmicristalinos): relación entre densidad de la muestra, y densidades de los materiales totalmente cristalinos y totalmente amorfos.

La densidad de un polímero cristalino es mayor que la de un polímero amorfo del mismo material y peso molecular, debido a que las cadenas están más empaquetadas. El grado de cristalinidad másico se determina a partir de la densidad, según

$$\% \text{ cristalinidad} = \frac{\text{AÍA -- } Pa)}{Ps\backslash Pc \sim Pa)} \text{ x } 100 \qquad (4.10)$$

donde $p_s$ es la densidad de la muestra cuyo porcentaje de cristalinidad se pretende determinar, $p_a$ es la densidad del polímero totalmente amorfo, y $p_c$ es la densidad del polímero perfectamente cristalino. Los valores de $p_a$ y $p_c$ se obtienen experimentalmente.

El grado de cristalinidad de un polímero depende de la velocidad de enfriamiento durante la solidificación y de la configuración de la cadena. Durante la cristalización tras el enfriamiento desde de la temperatura de fusión, las cadenas, que están dispuestas al azar y enredadas en el líquido viscoso, deben adoptar una configuración ordenada, y eso sucede si hay suficiente tiempo para que las cadenas puedan moverse y alinearse.

La capacidad de un polímero para cristalizar está influida por la química molecular y por la configuración de la cadena. La cristalización no está favorecida en polímeros constituidos por unidades repetitivas químicamente complejas (p. cj., poliisopreno). Sin embargo, la cristalización se produce fácilmente en polímeros químicamente simples, como polietileno y politetrafluoroetileno, incluso a velocidades de enfriamiento muy rápidas.

Los polímeros lineales cristalizan fácilmente porque hay pocas restricciones que impidan la alineación de la cadena, mientras que cualquier ramificación es una interferencia para la cristalización y, por tanto, los polímeros ramificados nunca son totalmente

cristalinos. De hecho, la ramificación excesiva puede evitar la cristalización. La mayoría de los polímeros reticulados y entrecruzados son casi totalmente amorfos, ya que las reticulaciones impiden que las cadenas poliméricas se reordenen y alineen en una estructura cristalina. Algunos pocos polímeros entrecruzados son parcialmente cristalinos. Respecto a los cstcrcoisómcros, los polímeros atácticos cristalizan con dificultad, mientras que los polímeros isotácticos y sindiotácticos cristalizan mucho más fácilmente gracias a la regularidad geométrica de los grupos laterales, que facilita el encaje de cadenas adyacentes. Cuanto más voluminosos sean los grupos unidos a la cadena polimérica, tanto menor será la tendencia a la cristalización.

En los copolímcros, como regla general, cuanto más irregular y aleatoria sea la disposición de las unidades repetitivas, mayor es la tendencia a la no cristalinidad, aunque para copolímeros altemos y de bloque hay una cierta probabilidad de cristalización. Sin embargo, los copolímeros aleatorios y los de injerto son normalmente amorfos.

El grado de cristalinidad determina las propiedades físicas de los materiales poliméricos, de modo que los polímeros cristalinos son generalmente más duros, más estables y más resistentes al ablandamiento por calor, como se discute en otros capítulos.

***Autoevaluación 4.3*** **(a)** Comparar el estado cristalino en metales y polímeros, **(b)** Comparar el concepto de estado no cristalino en polímeros y en vidrios cerámicos.

(Respuesta en www.reverle.com microsites callister2e).

## PROBLEMA RESUELTO 4.8

### Cálculos de la densidad y el porcentaje de cristalinidad del polietileno

**(a)** Calcular la densidad de polietileno cristalino al 100%. Las dimensiones de la celda unitaria ortorrómbica del polietileno se muestran en la Figura 4.19, y el equivalente a dos unidades repetitivas de etileno está contenido dentro de cada celda unitaria.

**(b)** A partir de la respuesta a la parte (a), calcular el porcentaje de cristalinidad de un polietileno ramificado que tiene una densidad de 0,925 g/cm$^3$. La densidad para el material totalmente amorfo es 0,870 g/cm$^3$.

*Solución*

**(a)** Para resolver este ejercicio se considera la Ecuación 4.8, que se utiliza para determinar la densidad de los metales y también es aplicable a polímeros

$$\text{"} - \frac{nA}{V_C N_A}$$

donde $n$ representa el número de unidades repetitivas dentro de la celda unitaria (para el polietilcno, $n = 2$) y $A$ es el peso molecular de la unidad repetitiva, que para el polietileno es

$$A = 2(A_C) + 4(A_H)$$
$$= (2)\ (12{,}01\ \text{g/mol}) + (4)\ (1{,}008\ \text{g/mol}) = 28{,}05\ \text{g/mol}$$

es el volumen de la celda unitaria, que es el producto de las longitudes de las tres aristas de la celda (Figura 4.19),

$$r_c = (0{,}741\ \text{nm})\ (0{,}494)\ (0{,}255\ \text{nm})$$
$$= (7{,}41 \times 10^{-x}\ \text{cm})\ (4{,}94 \times 10^{-x}\ \text{cm})\ (2{,}55 \times 10^{-x}\ \text{cm})$$
$$= 9{,}33 \times 10^{23}\ \text{cmVcclda unitaria}$$

Sustituyendo este valor en la Ecuación 4.8, con los valores para $n$ y $A$ citados anteriormente y conocido el valor $N_A$, se tiene que

$$P = \frac{nA}{V_C N_K}$$

$$= \frac{(2 \text{ unidades repetitivas/celda unitaria})(28{,}05 \text{ g/mol})}{(9{,}33 \times 10^{-23} \text{ cm}^3\text{/celda unitaria})(6{,}022 \times 10^{23} \text{ unidades repetidas/mol})}$$

$$= 0{,}998 \text{ g/cm}^3$$

(b) Con la Ecuación 4.10 se calcula el porcentaje de cristalinidad del polietileno ramificado, con $\rho_c = 0{,}998$ g/cm$^3$, $= 0{,}870$ g/cm$^3$ y $\rho_s = 0{,}925$ g/cm$^3$,

$$\% \text{ cristalinidad} = \frac{\rho_c(\rho_s - \rho_a)}{\rho_s(\rho_c - \rho_a)} \times 100$$

$$= \frac{0{,}998 \text{ g/cm}^3 (0{,}925 \text{ g/cm}^3 - 0{,}870 \text{ g/cm}^3)}{0{,}925 \text{ g/cm}^3 (0{,}998 \text{ g/cm}^3 - 0{,}870 \text{ g/cm}^3)}$$

$$= 46{,}4\%$$

## 4.14 POLIMORFISMO Y ALOTROPÍA

polimorfismo
alotropía

Algunos metales y no metales pueden tener más de una estructura cristalina, fenómeno conocido como polimorfismo. Si este fenómeno se da en sólidos elementales, suele denominarse alotropía. La estructura cristalina predominante depende de la temperatura y de la presión externa. Un ejemplo familiar es el carbono: el grafito es la variedad polimórfica estable en condiciones ambientales, mientras que el diamante se forma a presiones extremadamente altas. Otro ejemplo es el del hierro puro, que tiene una estructura cristalina BCC a temperatura ambiente, pero que cambia a la FCC a partir de 912 °C. En ocasiones, la transformación polimórfica implica una modificación de la densidad y de otras propiedades físicas.

## 4.15 DISPOSICIONES ATÓMICAS

La disposición atómica en un plano cristalográfico depende de la estructura cristalina. Un mismo plano atómico (110) se representa, con esquemas de esferas reducidas, en las Figuras 4.20 y 4.21, respectivamente, para estructuras cristalinas FCC y BCC. Es preciso considerar que el empaquetamiento atómico es diferente para cada caso. Los círculos de 4.20Ó y 4.21 *b* representan la ubicación de átomos en los planos cristalográficos, como si se hubiese realizado una sección a través de la celda con un modelo de esfera rígida.

Una "familia" de planos contiene todos los planos cristalográficamente equivalentes, es decir, con el mismo empaquetamiento atómico, y se designa conjndiccs entre llaves, tajes como ¡100 ¡. Por ejemplo, en cristales cúbicos, los planos (111), (1 1 1), (111), (1 1 1), (11 1), (1 1 1), (111) y (1 Ti), pertenecen todos a la familia{ 111}. Sin embargo, para_estructuras tetragonales, la familia {100} contiene sólo los planos (100), (100), (010) y (010), porque los planos (001) y (001) no son planos cristalográficamente equivalentes. Además, solamente para el sistema cúbico, los planos que tienen los mismosjndiccs, independientemente del orden y el signo, son equivalentes. Por ejemplo, los planos (123) y (3Í2) pertenecen a la familia {123}.

## 4.16 DENSIDADES LINEALES Y PLANARES

En las secciones anteriores se ha comentado la equivalencia entre direcciones cristalográficas no paralelas y planos. Esta equivalencia dirccional está relacionada con la *densidad lineal* en el sentido de que, para un material particular, direcciones equivalentes tienen densidades lineales idénticas. El parámetro correspondiente a los planos cristalográficos es

## CONTENIDOS INNOVADORES

### *Estaño (transformación alotrópica)*

Otro metal común que experimenta un cambio alotrópico es el estaño. El estaño blanco (o fi), a temperatura ambiente, tiene una estructura cristalina tetragonal centrada en el cuerpo, que se transforma, a 13,2 °C, a estaño gris (o «) con estructura cristalina similar a la del diamante (estructura cúbica de diamante). Esta transformación se representa esquemáticamente como sigue:

Este cambio se produce muy lentamente; sin embargo, cuanto menor sea la temperatura (por debajo de 13,2 °C), más rápida será la velocidad. Como resultado de la transformación de blanco a gris se produce un aumento de volumen (17%) y, por tanto, una disminución en la densidad (de 7,30 a 5,77 g/cm$^3$). En consecuencia, el resultado de esta expansión volumétrica es la desintegración del metal estaño blanco en un polvo grueso de la forma alotrópica gris. A temperaturas ambientales bajas dentro de la normalidad, este proceso de desintegración del estaño no es preocupante porque la velocidad a la que ocurre la transformación es muy lenta.

Sin embargo, en 1850 esta transición de estaño blanco a gris provocó algunos casos bastante espectaculares en Rusia. Aquel año el invierno fue particularmente frío y el registro de bajas temperaturas persistió durante un largo período. Los uniformes de algunos soldados rusos tenían los botones de estaño, que se deshicieron debido a estas condiciones de frío extremo, así como numerosos tubos de estaño de los órganos de iglesias. Este problema llegó a ser conocido como la *enfermedad del estaño.*

Probeta de estaño blanco (izquierda). Otra probeta desintegrada por transformación a estaño gris (derecha), tras ser enfriada por debajo de 13.2 °C y mantenida durante un período de tiempo prolongado.
(Fotografía cortesía del Profesor Bill Plumbridge, Department of Materials Engineering, The Open University, Milton Keynes, Inglaterra.)

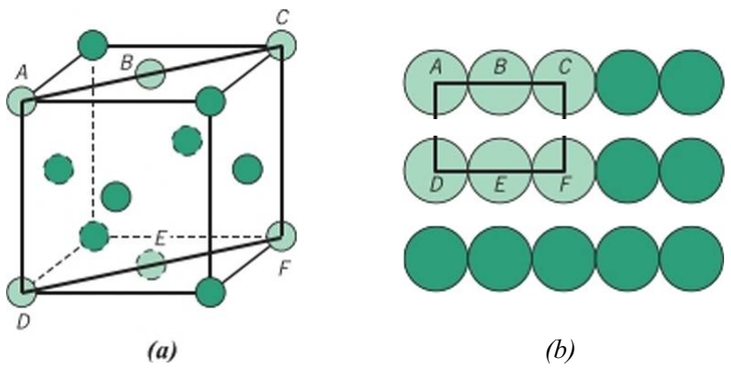



Figura 4.20 (a) Esquema de esferas reducidas para la celda unitaria FCC, con el plano (110). *(b)* Disposición atómica de un plano (110) de la estructura FCC. Se indica la correspondencia de posiciones de (a).

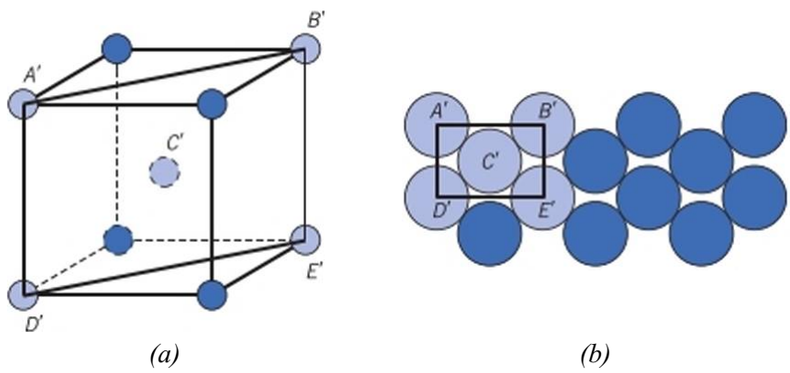



Figura 4.21 *(a)* Esquema de esferas reducidas para la celda unitaria BCC. con el plano (110). *(b)* Disposición atómica de un plano (110) de la estructura BCC. Se indica la correspondencia de posiciones de (a).

la *densidad planar,* y los planos que tienen los mismos valores de densidad planar también son equivalentes.

La *densidad lineal (DL)* se define como el número de átomos por unitaria de longitud cuyos centros se encuentran en el vector de dirección de una dirección cristalográfica determinada, es decir

$$DL = \frac{\text{número de átomos centrados en el vector de dirección}}{\text{longitud del vector de dirección}} \tag{4.11}$$

Las unidades de la densidad lineal son las de longitud recíproca (nm m ').

Como ejemplo se determinará la densidad lineal de la dirección [110] en la estructura cristalina FCC. En la figura 4.22a se muestran una celda unitaria FCC (modelo de esfera reducida) y la dirección [110] de esa celda; en la figura 4.22/) se representan los cinco átomos que quedan en la cara inferior de esta celda unitaria, y en esta representación, el vector de dirección [110] pasa por el centro del átomo *X,* a través del átomo F y, finalmente, por el centro de Z. En cuanto al número de átomos, se ha de tener en cuenta la compartición de átomos entre celdas unitarias adyacentes (como se comentó en la Sección 4.2 para los cálculos del factor de empaquetamiento atómico). Cada uno de los átomos *X* y Z de los vértices se comparten con otra celda unitaria adyacente a lo largo de esta dirección [110] (es decir, la mitad de cada uno de estos átomos pertenece a la celda unitaria considerada), mientras que el átomo de F se encuentra totalmente dentro de la celda unitaria. Por tanto, hay una equivalencia de dos átomos a lo largo del vector de dirección [110] en la celda unitaria. Por otro lado, la longitud de vector de dirección es igual a 4/? (Figura 4.22/)), y así, a partir de la Ecuación 4.11, la densidad lineal en [110] para FCC es

$$_{110} = \frac{2 \text{ átomos}}{4/?} = \frac{1}{2«} \tag{4.12}$$

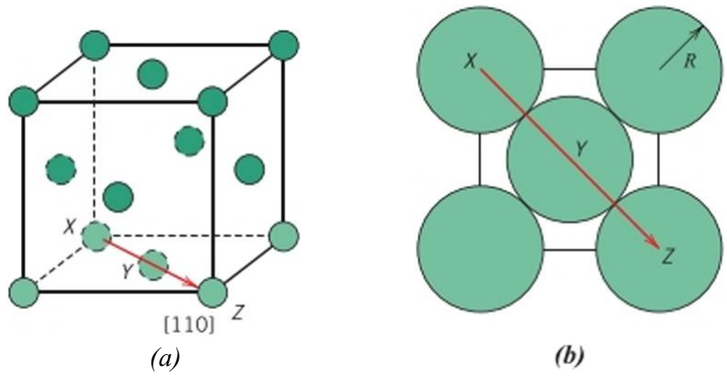



Figura 4.22 *(a)* Esquema de esferas reducidas para la celda unitaria FCC, con la dirección [110] indicada. (/?) Cara del plano inferior de la celda unitaria de FCC en *(a)* en la que se muestra la separación atómica en la dirección [110], a través de los átomos marcados X, *Y y Z.*

De manera análoga, la *densidad planar (DP)* se determina como el número de átomos por área unitaria que se centran en un plano cristalográfico en particular.

$$DP = \frac{\text{número de átomos centrados en un plano}}{\text{area del plano}} \quad (4.13)$$

Las unidades de la densidad planar son de área recíproca (nm $^2$, m $^2$).

Como ejemplo se considera la sección de un plano (110) en una celda unitaria FCC (representada en las Figuras 4.20a y 4.20/;). Aunque hay seis átomos que tienen los centros comprendidos en el plano (Figura 4.20/?), sólo una cuarta parte de cada uno de los átomos *A, C, D y F, y* la mitad de los átomos *B y E,* pertenecen a dicho plano, lo que equivale a un total de sólo 2 átomos que están en el plano (110). Por otro lado, la superficie de esta sección rectangular es igual al producto de su longitud por su anchura. De la Figura 4.20/?, la longitud (dimensión horizontal) es igual a 4/?. mientras que la anchura (dimensión vertical) es igual a *2R \2* porque corresponde a la longitud de arista de la celda unitaria FCC (Ecuación 4.1). Por tanto, el área de esta zona plana es (4/?*)(2R* v2) = 8/?$^2$\'2, y la densidad planar se determina de la forma siguiente:

$$\frac{2 \text{ átomos}}{8/?^2\text{T} \sim 4/?^2\text{\2}} \quad (4.14)$$

Las densidades lineales y planares son importantes por su relación con el proceso de deslizamiento, dado que es el mecanismo por el cual los metales se deforman plásticamente (Sección 9.4). El deslizamiento se produce en los planos cristalográficos más densos y, en esos planos, a lo largo de las direcciones de máximo empaquetamiento atómico.

## 4.17 ESTRUCTURAS CRISTALINAS COMPACTAS

### Metales

Recordando los conceptos de estructuras cristalinas metálicas (Secciones 4.2 a 4.4), tanto la estructura cristalina cúbica centrada en las caras como la hexagonal centrada, ambas tienen factor de empaquetamiento atómico de 0,74, que representa la distribución más eficiente de esferas o átomos de igual tamaño. Además de por las representaciones de la celda unitaria, estas dos estructuras cristalinas pueden describirse en términos de planos compactos de máxima densidad de átomos o esferas. Una parte de estos planos se muestran en la Figura 4.23a. Ambas estructuras cristalinas pueden ser generadas por el apilamiento de estos planos compactos, uno sobre otro, y la diferencia entre las dos estructuras radica en la secuencia de apilamiento.

Si se etiquetan los centros de los átomos en un plano de empaquetamiento compacto, J, se aprecian dos grupos de posiciones triangulares equivalentes, formadas por tres átomos adyacentes, sobre las que puede colocarse el siguiente plano compacto. Las posiciones triangulares para las que el vértice apunta hacia arriba, se designan arbitrariamente como posiciones *B,* mientras que las posiciones restantes son las que se asocian a triángulos con los vértices hacia abajo, y se indican como C (Figura 4.23a).

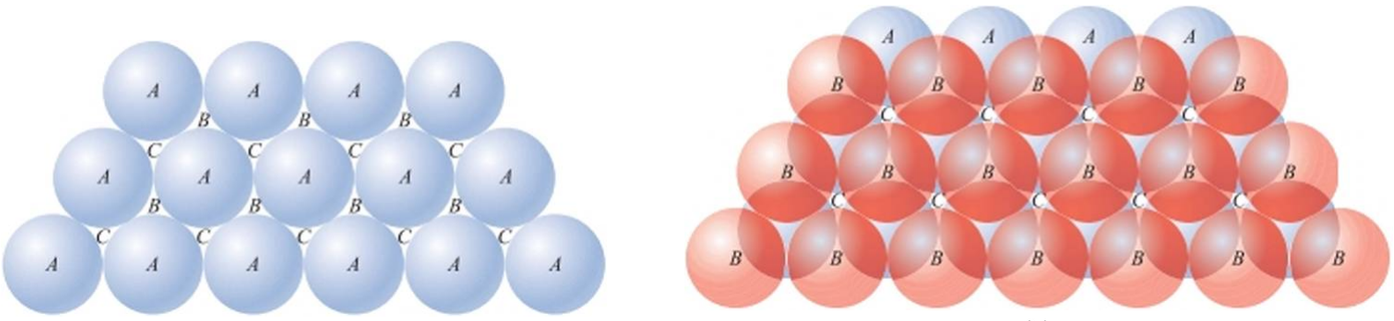



Figura 4.23 (a) Porción de un plano de empaquetamiento compacto de átomos, en el que se indican las posiciones *A, B* y *C. (b)* Secuencia de apilamiento *AB* para empaquetamiento de planos atómicos compactos. (Adaptado de W. G. Moffatt, G. W. Pearsall y J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials,* Vol. I, *Structure,* p. 50. Copyright © 1964 por John Wiley & Sons, New York).

El segundo plano compacto del empaquetamiento puede colocarse con los centros de sus átomos sobre el conjunto de posiciones *B* o C, ya que ambos, en este punto, son equivalentes. Supongamos que, para el empaquetamiento, este segundo plano se pone sobre las posiciones *B,* entonces la secuencia de apilamiento se denomina *AB* (Figura 4.23/>). La verdadera diferencia entre FCC y HCP radica en la colocación del tercer plano compacto. Para HCP, los centros de esta tercera capa están alineados directamente encima de las posiciones originales *A,* dando lugar a una secuencia de apilamiento *ABABAB...,* que se repite. Naturalmente, una disposición *ACACAC...* seria equivalente. Estos planos de empaquetamiento compactos para HCP son de tipo (0001) y la correspondencia entre esto y la representación de celda unitaria se muestra en la Figura 4.24.

Para la estructura cristalina centrada en las caras, los centros de los átomos del tercer plano están situados sobre las posiciones Cdcl primer plano (Figura 4.25a), y la secuencia de apilamiento resultante es *ABCABCABC...,* en la que la alineación atómica se repite cada tres planos. La correlación de apilamiento de planos y posiciones en la celda unitaria FCC, aunque no es tan evidente, se muestra en la Figura 4.25Ó, con planos de tipo (111), y con una celda unitaria FCC perfilada (zona frontal superior izquierda de la figura) para proporcionar perspectiva. La importancia de estos planos compactos en las estructuras FCC y HCP se pone de manifiesto en el Capítulo 9.

## Cerámicos

En las estructuras cristalinas de materiales cerámicos existe también un número considerable de planos compactos, si bien son empaquetamientos de iones, en lugar de los *átomos* de las estructuras metálicas. Por lo general, los planos compactos se componen de aniones grandes que, al apilarse, generan pequeños sitios intersticiales en los que se alojan los cationes.

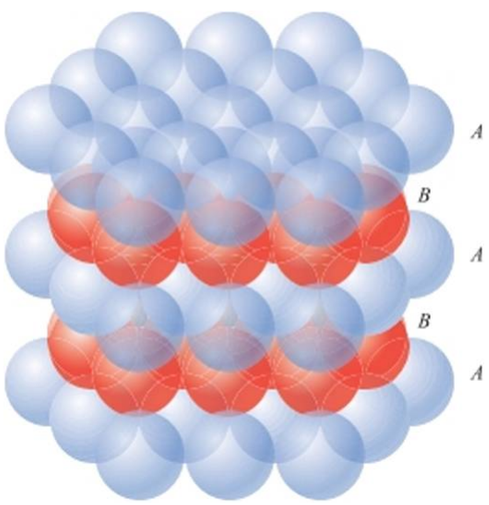



Figura 4.24 Secuencia de apilamiento de planos compactos en la estructura hexagonal compacta. (Adaptado de W. G. Moffatt, G. W. Pearsall y J. Wul IT, *The Structure and Properties of Materials,* Vol. I, *Structure,* p. 51. Copyright © 1964 por John Wiley & Sons, New York).

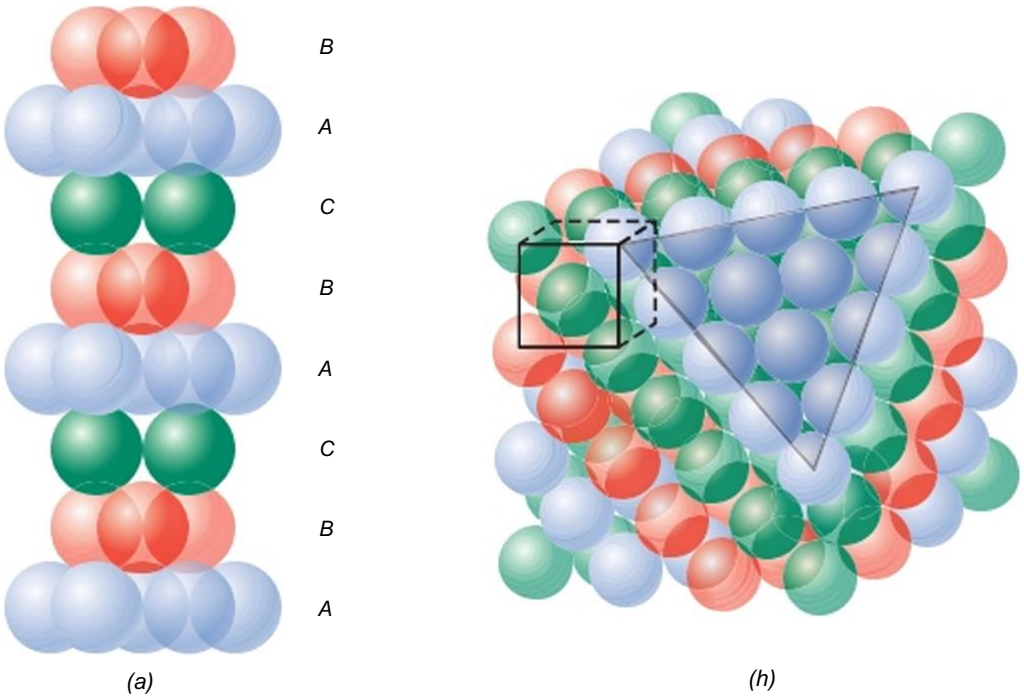



Figura 4.25 (a) Secuencia de api !amiento de empaquetamiento para la estructura cúbica centrada en las caras, *(b)* Esquema en el que se ha eliminado una esquina para mostrar la relación entre el apilamiento de planos de empaquetamiento compacto atómico y la estructura cristalina FCC; el triángulo señalado indica un plano (111). [Figura (6) de W. G. Moffatt, G. W. Pcarsall y J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials,* Vol. I, *Structure,* p. 51. Copyright © 1964 por John Wiley & Sons, New York],

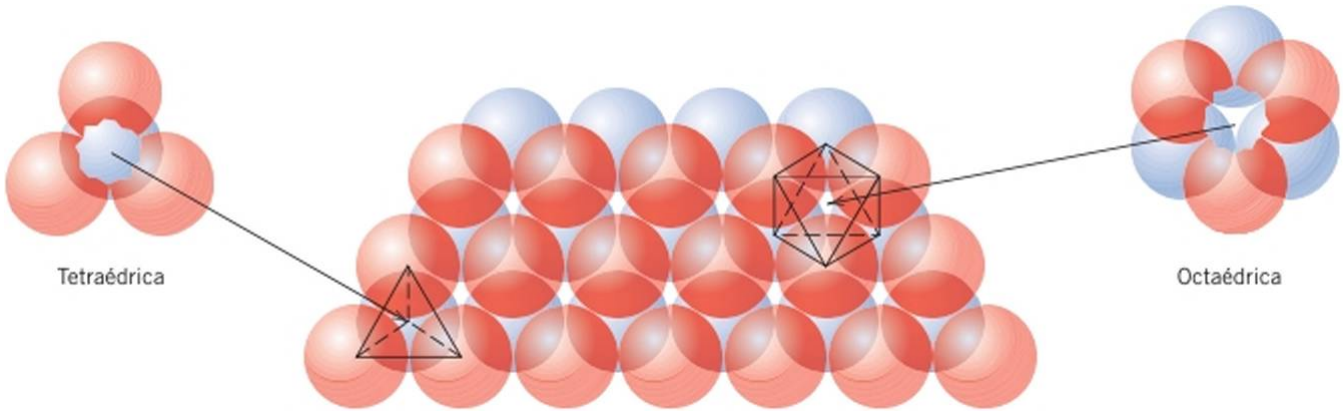



Figura 4.26 Apilamiento de un plano de empaquetamiento compacto con esferas de color naranja (aniones) sobre otro plano de esferas azules, con detalle de las geometrías de posiciones tctracdricas y octaédricas entre los planos. (De W. G. Moffatt, G. W. Pearsall y J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials,* Vol. 1, *Structure,* Copyright © 1964 por John Wiley & Sons, New York).

Las posiciones intersticiales pueden ser de dos tipos diferentes, como se ilustra en la Figura 4.26. En un tipo están implicados cuatro átomos (tres en un mismo plano y uno solo en el plano adyacente), que generan una posición tetraedrica, porque las lincas rectas trazadas desde los centros de las esferas forman un tetraedro. El otro tipo de posición, que se muestra en la Figura 4.26, se localiza entre seis esferas de iones, tres en cada uno de los dos planos. Como al unir los centros de estas seis esferas se forma un octaedro, este sitio se llama posición octaédrica. Los números de coordinación para cationes en posiciones tctracdricas y octaédricas son 4 y 6, respectivamente. Por cada esfera de anión hay una posición octaédrica y dos posiciones tctracdricas.

posición tetraedrica

posición octaédrica

Las estructuras cristalinas para cerámicos de este tipo dependen de dos factores: ( 1 ) el apilamiento de las capas de aniones compactos (tanto para disposiciones FCC como para HCP, con secuencias de apilamiento *ABCABC...* y *ABABAB...* respectivamente) y (2) la forma en que los cationes llenan las posiciones intersticiales. Por ejemplo, considerando la estructura cristalina de la sal común (halita), la celda unitaria tiene simetría cúbica, y cada catión (ion Na*, en el centro del cubo) tiene seis iones Cl" vecinos más cercanos (Figura 4.5, en el centro de cada una de las caras de la celda cúbica). La estructura cristalina, con simetría cúbica, puede considerarse en términos de un conjunto de planos de

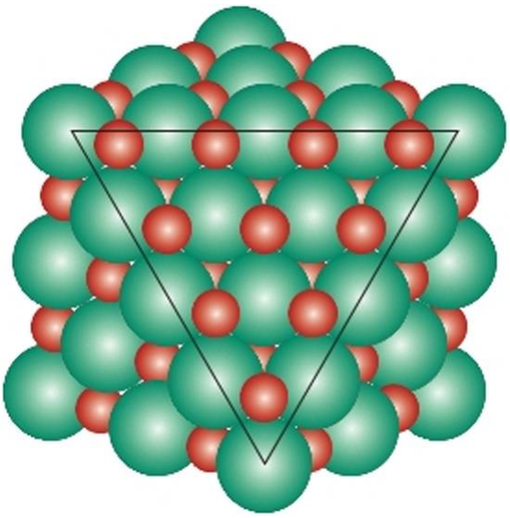


Figura 4.27 Sección de la estructura cristalina de sal común, en la que se ha eliminado una esquina. El plano de aniones expuesto (esferas verdes en el interior del triángulo) es un plano de tipo (111) y los cationes (esferas rojas) ocupan posiciones octaédricas intersticiales.

aniones FCC compactos, y todos los planos son del tipo {111}. Los cationes ocupan posiciones octaédricas, porque tienen como vecinos más próximos seis aniones, y todas las posiciones octaédricas están ocupadas, porque hay un solo sitio octaédrico por anión y una proporción 1:1 de aniones a cationes. La correlación entre el esquema de la secuencia de apilamiento de planos compactos y la celda unitaria para esta estructura cristalina se ilustra en la Figura 4.27.

Algunas estructuras cristalinas cerámicas, aunque no todas, se pueden estudiar de forma similar, como es el caso de la blenda de zinc y la perovskita. La *estructura de espinela* es de tipo y se encuentra en el aluminato de magnesio o espinela ($MgAl_2O_4$). En esta estructura, los iones $O^{2-}$ forman una red FCC, mientras que los iones $Mg^{?}$ ocupan huecos tetraédricos y los iones Al' están en posiciones octaédricas. Los cerámicos magnéticos o ferritas tienen una estructura cristalina que es una ligera variante de la estructura de espinela, y las características magnéticas se ven afectadas por la ocupación de posiciones tctraédricas y octaédricas (Sección 21.5).

# DIFRACCIÓN DE RAYOS X: DETERMINACIÓN DE ESTRUCTURAS CRISTALINAS

Históricamente, gran parte del conocimiento sobre las disposiciones atómicas y moleculares en sólidos es el resultado de las investigaciones de difracción de rayos X. De hecho, los rayos X siguen siendo muy importantes en el desarrollo de nuevos materiales. Se proporciona una breve descripción del fenómeno de la difracción y de cómo, usando rayos X, se deducen distancias entre planos atómicos y estructuras cristalinas.

## 4.18 EL FENÓMENO DE LA DIFRACCIÓN

La *difracción* se produce cuando una onda se encuentra con una serie de obstáculos, espaciados regularmente, que (1) son capaces de dispersar la onda y (2) tienen separaciones comparables, en magnitud, a la longitud de la onda. Así pues, la difracción es una consecuencia de las relaciones de fases específicas establecidas entre dos o más ondas que han sido dispersadas por obstáculos.

En la Figura 4.28a se consideran las ondas 1 y 2, que tienen la misma longitud de onda (2) y están en fase en el punto *0-0'*. Se supone que ambas ondas se dispersan de manera que atraviesan diferentes caminos. La relación de fases entre las ondas dispersadas

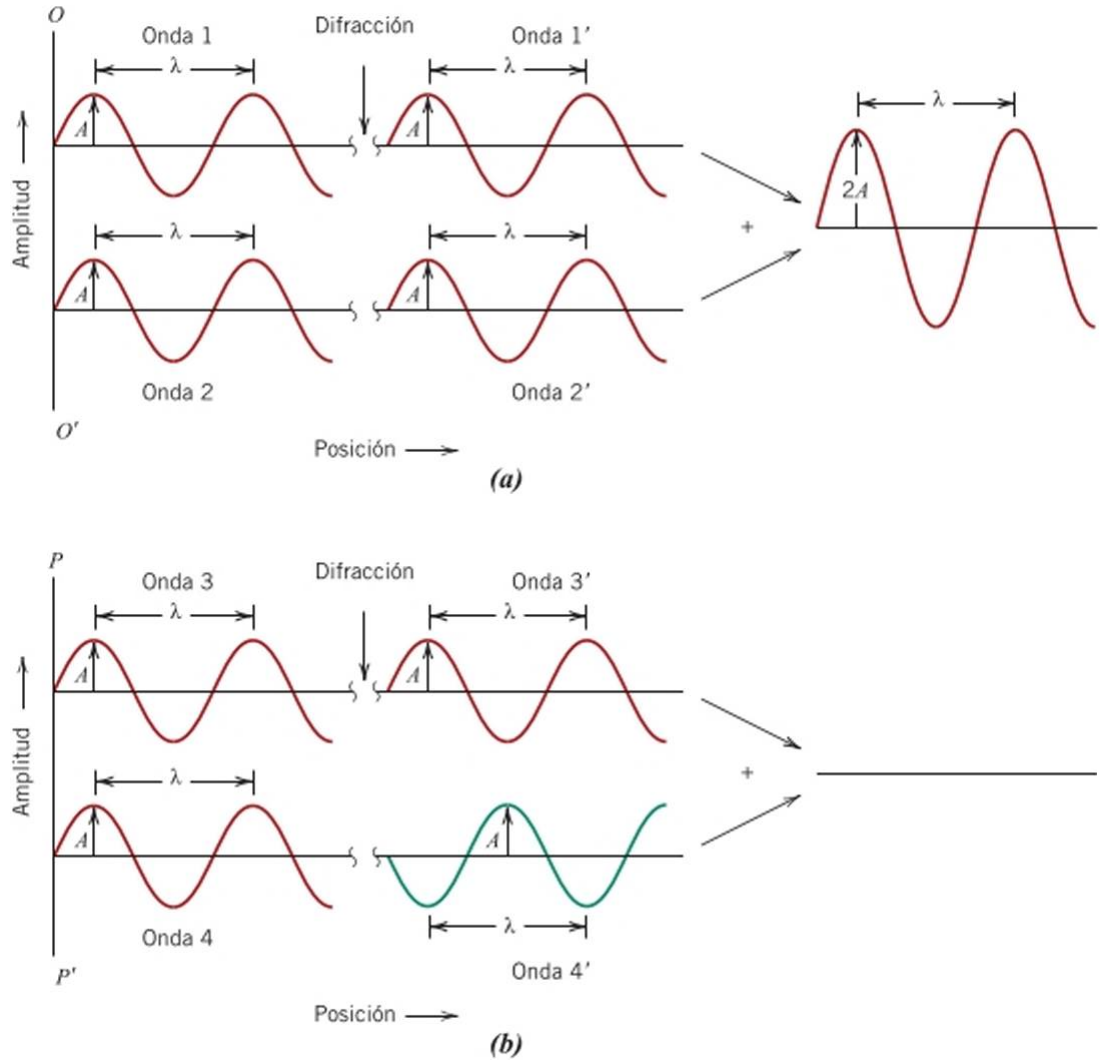



Figura 4.28 *(a)* Demostración de interferencia constructiva: dos ondas (I y 2) con la misma longitud de onda (X) y amplitud (4) permanecen en fase después de la difracción (ondas 1' y 2') y proporcionan una onda resultante con la misma X y una amplitud que es la suma de las amplitudes de las ondas dispersadas *(2/1). (b)* Demostración de interferencia destructiva: dos ondas (3 y 4) con la misma longitud de onda (X) y amplitud (J), quedan desfasadas después de la difracción (ondas 3′ y 4′) y se anulan entre ellas.

depende de la diferencia de longitud de los caminos. Cuando la diferencia entre longitudes de onda es un múltiplo de número entero de longitudes de onda, las ondas dispersadas (1′ y 2′) están en fase (Figura 4.28a) y se refuerzan mutuamente (interferencia constructiva). Cuando se suman amplitudes, la onda resultante es como la que se muestra en la zona derecha de la Figura 4.28a, y es una manifestación de difracción. Se hace referencia al *ha-de difracción* como a uno compuesto por un gran número de ondas dispersas (difractadas) que se refuerzan unas a otras.

difracción

Por otro lado, se puede dar el caso en que las relaciones de fases entre ondas dispersas no conduzcan al refuerzo mutuo, como se muestra en la Figura 4.286, de modo que la diferencia de longitud de la onda difractada es un múltiplo entero de sewnlongitudes de onda. En este caso, las ondas dispersadas no están en fase. Las amplitudes correspondientes se anulan entre sí, o bien interfieren destructivamente (es decir, la onda resultante tiene amplitud cero), como indica el extremo derecho de la figura. Naturalmente, existen relaciones de fase intermedias entre estos dos extremos, que provocan sólo un refuerzo parcial.

## 4.19 DIFRACCIÓN DE RAYOS X Y LEY DE BRAGG

Los rayos X son un tipo de radiación electromagnética de alta energía y corta longitud de onda (del orden de distancias atómicas en sólidos). Cuando un haz de rayos X incide sobre un material sólido, una parte del haz se dispersa en todas direcciones, por la interacción con los electrones asociados a cada átomo o ion que se encuentre dentro de la trayectoria del haz. A continuación se examinan las condiciones necesarias para la difracción de los rayos X por parte de un sólido ordenado.

En la figura 4.29 se consideran dos planos paralelos de átomos *(A-A'* y *B-B')* con los mismos índices de Millcr /?, *k* y /, separados por una distancia intcrplanar $d_{Ml}$. Se supone que un haz paralelo de rayos X, monocromático y coherente (en fase), de longitud de onda X, incide sobre estos dos planos en ángulo *B.* Dos rayos de este haz, 1 y 2, se dispersan por los átomos *P* y *Q.* La interferencia constructiva de los rayos dispersados 1′ y 2′ se produce también en un ángulo *B* cuando la diferencia de recorrido entre 1-P-l′ y *2-Q-2' (SQ + QT)* es igual a un múltiplo entero, *n,* de la longitudes de ondas. Es decir, la condición para que se produzca difracción es

Ley de Bragg, relación entre longitud de onda de los rayos X con la separación interatòmica y el ángulo de difracción para interferencias constructivas

$$\text{wX} = SQ + QT \tag{4.15}$$

o bien

$$/?\text{X} = d_{/lk_i} \operatorname{sen} B + d_{hM} \operatorname{sen} B$$

$$= 2d_M/senB \tag{4.16}$$

ley de Bragg

La Ecuación 4.16 se conoce como ley de Bragg, donde *n* es el orden de reflexión, que puede ser cualquier número entero (1,2, 3,...) en función de sen *B,* que no será superior a la unidad. Esta expresión relaciona la longitud de onda de rayos X con el espaciado interatómico y el ángulo del haz difractado. Si no se cumple la ley de Bragg, la interferencia será no constructiva y se produce un haz difractado de muy baja intensidad.

La magnitud de la distancia entre dos planos adyacentes y paralelos de átomos (espaciado interplanar, $d_{flk}$) es función de los índices de Miller (A, *k* y /) y de los parámetros de red. Así. para estructuras cristalinas con simetría cúbica,

Espaciado intcrplanar para un plano con índices A, *k* y /

$$¿hkt \sim \frac{a}{h^2 + k^2 + l^2} \tag{4.17}$$

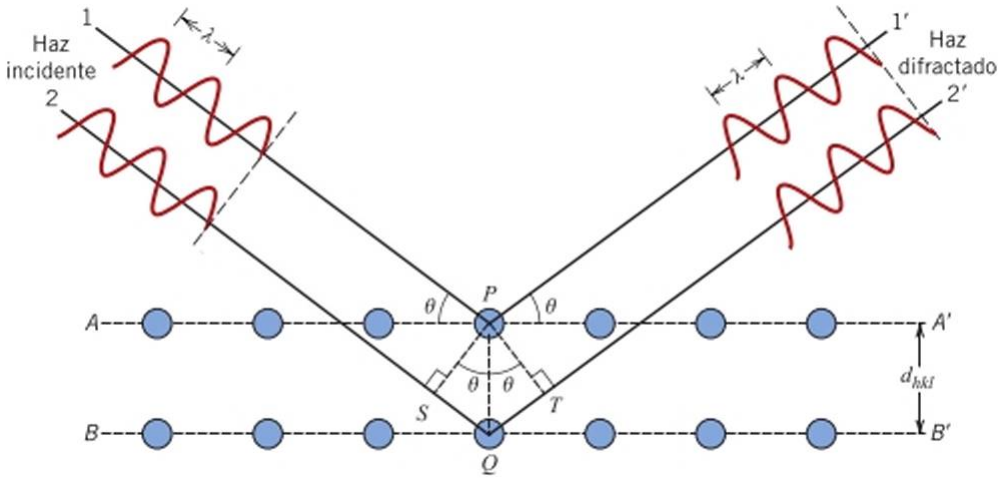



Figura 4.29 Difracción de rayos X por planos de átomos *(A-A'* y *B-B').*

**labia 4.6**
Reglas de reflexión para la difracción de rayos X e índices de reflexión para estructuras cristalinas cúbica simple (CS), BCC y FCC

| Estructura cristalina | Reflexiones producidas | índices de reflexión para los primeros seis planos |
|---|---|---|
| BCC | *(h* + *k* + /) número par | 110, 200,211, 220,310, 222 |
| FCC | //, A y / todos pares o todos impares | 111,200, 220, 311,222, 400 |
| CS | Todos | 100, 110, 111, 200,210,211 |

donde *a* es el parámetro de red (longitud de arista de la celda unitaria). Existen relaciones similares a la Ecuación 4.17, más complejas, para los otros seis sistemas cristalinos.

La ley de Bragg (Ecuación 4.16) es condición necesaria pero no suficiente para que se produzca difracción por cristales reales. Indica que la difracción se producirá para celdas unitarias que tienen solamente átomos colocados en los vértices. Sin embargo, los átomos situados en otras posiciones (p. ej., centro de una cara o posiciones interiores, como en FCC y BCC) se comportan como lugares de dispersión adicionales que pueden producir dispersión no constructiva para determinados ángulos de Bragg. El resultado final es la ausencia de algunos haces difractados que, según la Ecuación 4.16, deberían estar presentes. Los conjuntos específicos de planos cristalográficos que no originan difracción, dependen de la estructura cristalina. Así, para BCC, se produce difracción si la suma de los tres índices *(h* + *k* + /) es un número par, mientras que para FCC se ha de cumplir que los tres índices (/?, *k* y *i)* sean todos pares o bien que sean todos impares. Para la estructura cúbica simple (CS), todos los conjuntos de índices producen difracción (Figura 4.2). Estas restricciones, denominadas *reglas de reflexión,* se resumen en la Tabla 4.6.

***Autoevaluación 4.4*** Para cristales cúbicos, a medida que aumentan los valores de los índices planarcs /?. *k* y /, ¿qué sucede con la distancia entre planos paralelos y adyacentes (espaciado intcrplanar)? ¿Aumenta o disminuye? ¿Por qué?

(Respuesta en www.reverte.com microsites callister2e).

## 4.20 TÉCNICAS DE DIFRACCIÓN

La técnica de difracción común utiliza una muestra en polvo o policristalina que contiene muchas partículas pequeñas y orientadas al azar, expuestas a una radiación monocromática. Cada partícula de polvo (o grano) es un cristal y al haber un gran número de ellos con orientaciones aleatorias, es seguro que algunas panículas se orienten adecuadamente de modo que los conjuntos de planos cristalográficos cumplan las condiciones de difracción.

El *difractómetro* es un aparato utilizado para determinar los ángulos de difracción para especímenes en polvo. Sus características se representan esquemáticamente en la Figura 4.30. Una muestra S en forma de placa plana se apoya de manera que permita rotaciones alrededor del eje marcado *O,* perpendicular al plano de la placa. El haz monocromático de rayos X se genera en el punto *T*y las intensidades de los haces difractados se detecta con un contador (C, en la figura). La muestra, la fuente de rayos X y el contador son coplanares.

El cero se considera como un número entero par.

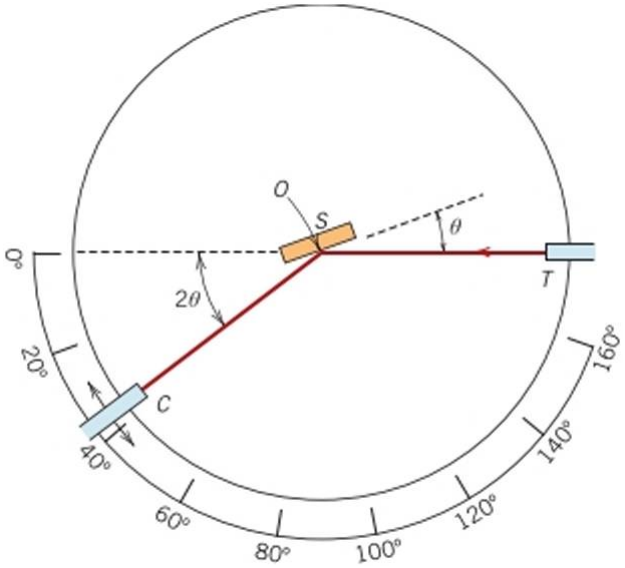



Figura 4.30 Diagrama esquemático de un difractómetro de rayos X, donde *T* = fuente de rayos X, S = espécimen, C = detector y *O* = eje alrededor del cual la muestra y el detector rotan.

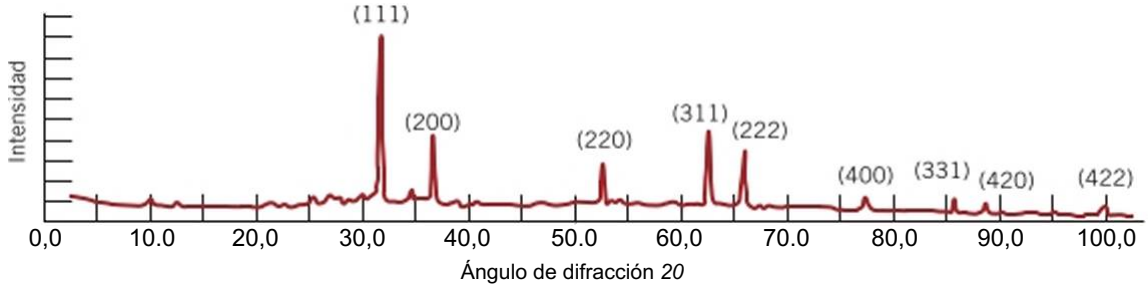
El contador está colocado sobre un carro móvil que también puede girar alrededor del eje *O* y su posición angular en función de *20* se marca en una escala graduada.[8] El carro y la muestra están acoplados mecánicamente de tal manera que una rotación *0* de la muestra se acompaña de una rotación *20* del contador, y así se asegura que los ángulos de incidencia y reflexión se mantienen iguales entre sí (Figura 4.30). Los colimadores se incorporan a la trayectoria del haz para producir un haz bien definido y enfocado, y el uso de filtros proporciona haces casi monocromáticos.

El contador se mueve a velocidad angular constante y se registra automáticamente la intensidad del haz difractado, monitorizado por el contador, en función del ángulo de difracción *(20),* que se mide experimentalmente. La Figura 4.31 muestra un espectro de difracción de una muestra de polvo de plomo. Los picos de alta intensidad se producen cuando la condición de difracción de Bragg se satisface con algún conjunto de planos cristalográficos. Estos picos son indexados, como planos, en la figura.

Se han ideado otras técnicas para muestras en polvo, en las que la intensidad del haz difractado y la posición se registran en una película fotográfica en lugar de ser medidas por un contador.

Uno de los principales usos de la difractometría de rayos X es para determinar la estructura cristalina. El tamaño de la celda unitaria y la geometría se pueden determinar a partir de las posiciones angulares de los picos de difracción, mientras que la disposición de los átomos en la celda unitaria está asociada con las intensidades relativas de estos picos.

Los rayos X, así como los haces de electrones y neutrones, se utilizan también para otros tipos de investigación en materiales. Por ejemplo, las orientaciones cristalográficas de monocristalcs se pueden identificar mediante fotografías de difracción de rayos X (o Lauc).




gura 4.31
rón de difracción
plomo en polvo.
ortesía de Wcsley
Holman.)

esta discusión, el símbolo *0* se ha utilizado en dos contextos diferentes. En este caso, *0* representa las ubicaciones angues de las fuentes de rayos X y el ángulo del contador respecto a la superficie de la muestra. En otros casos (p. ej.. Ecuación 6) indica el ángulo de difracción que cumple la ley de Bragg.

La fotografía *(a)* de la portada del capítulo se generó utilizando un haz de rayos X incidente dirigido sobre un cristal de magnesio, y cada punto (salvo el más oscuro, cerca del centro) es el resultado de difracción de un haz de rayos X por un conjunto específico de planos cristalográficos. Otros usos de los rayos X incluyen identificaciones químicas cualitativas y cuantitativas, determinación de tensiones residuales y medida del tamaño de cristales.

## PROBLEMA RESUELTO 4.9

### Cálculo del espaciado interplanar y del ángulo de difracción

Para el hierro BCC, calcular (a) el espaciado interplanar y (b) el ángulo de difracción para el conjunto de planos (220). El parámetro de red de Fe es 0,2866 nm. Suponer que se utiliza radiación monocromática con longitud de onda de 0,1790 nm y que el orden de la reflexión es 1.

*Solución*

(a) El valor de la distancia interplanar $d_{hk_i}$ se determina utilizando la Ecuación 4.17, con $a$ = 0,2866 nm, $h$ = 2, $k$ = 2 y / = 0 (planos (220)], por tanto,

$$\text{^}hkl \sim \frac{a}{ylh^2 + k^2 + l^2}$$

$$\frac{0{,}2866 \text{ nm}}{A/(2)^2 + (2)^2 + (0)^2} = 0{,}1013 \text{ nm}$$

(b) El valor de *0* ahora puede calcularse utilizando la Ecuación 4.16, con $n$ - 1 para una reflexión de primer orden,

$$\text{sen/?} = \frac{}{2¿_w} = \frac{(1\ )(0{,}1790 \text{ nm})}{(2)(0{,}1013 \text{ nm})} = 0{,}884$$

$$0 = \text{sen}62{,}13° = (0{,}884)\ ^{1-}$$

El ángulo de difracción es *20,* o

$$20 = (2)(62{,}13°) = 124{,}26°$$

## PROBLEMA RESUELTO 4.10

### Cálculo del espaciado Interplanar y de parámetros de red para el plomo

La Figura 4.31 muestra un patrón de difracción de rayos X para el plomo, usando un difractómetro y radiación monocromática con longitud de onda de 0,1542 nm. Se ha indexado cada pico de difracción del patrón. Calcular el espaciado interplanar para cada conjunto de planos indexados y determinar también el parámetro de red de Pb para cada uno de los picos. Suponer que, para todos los picos, el orden de difracción es 1.

*Solución*

Para cada pico, con el fin de calcular el espaciado interplanar y el parámetro de red se utilizan las Ecuaciones 4.16 y 4.17, respectivamente. El primer pico de la Figura 4.31, que corresponde a la difracción del conjunto de planos (111), se produce para *20* = 31,3° y el espaciado interplanar correspondiente para este conjunto de planos (utilizando la Ecuación 4.16) es igual a

$$\text{£/'2 " - señé?} \quad \frac{(!)(0{,}1542 \text{ nm})}{\text{o}} = 0{,}2858 \text{ nm}$$

Y, a partir de la Ecuación 4.17, el parámetro de red se determina como

$$« = djj^ h\sim + k\sim + l\sim$$

$$= í/,,1\ V(1)^2 + (I)^2 + (I)^2$$

$$= (0{,}2858\ \text{nm})\ VJ = 0{,}4950\ \text{nm}$$

Cálculos similares para los cuatro picos siguientes, proporcionan los resultados tabulados a continuación:

| índice de pico | 20 | <4*X$^{nm}$) | fl(nm) |
|---|---|---|---|
| 200 | 36,6 | 0,2455 | 0,4910 |
| 220 | 52,6 | 0,1740 | 0,4921 |
| 311 | 62,5 | 0,1486 | 0,4929 |
| 222 | 65,5 | 0,1425 | 0,4936 |

## RESUMEN

**Estructuras cristalinas metálicas**

La mayoría de los metales comunes presentan al menos una de las tres estructuras cristalinas relativamente más simples:

- Cúbica centrada en las caras (FCC), que tiene una celda unitaria cúbica (Figura 3.1).
- Cúbica centrada en el cuerpo (BCC), que también tiene una celda unitaria cúbica (Figura 4.1).
- Hexagonal compacta, que tiene una celda unitaria de simetría hexagonal (Figura 4.3«).

La longitud de arista de la celda unitaria («) y el radio atómico (/?) están relacionados según

- Ecuación 4.1 para la estructura cúbica centrada en las caras y
- Ecuación 4.4 para la estructura cúbica centrada en el cuerpo.

Dos características de una estructura cristalina son

- Número de coordinación: número de átomos vecinos más cercanos, y
- Factor de empaquetamiento atómico: fracción de volumen de esfera rígida en la celda unitaria.

**Cálculo de densidad: Metales**

La densidad teórica de un metal (p) es una función del número de átomos equivalentes por celda unitaria, el peso atómico, el volumen de la celda unitaria y el número de Avogadro (Ecuación 4.8).

**Estructuras cristalinas cerámicas**

Los enlaces interatómicos en cerámicos varían desde el puramente iónico hasta el totalmente co va lente.

Para el enlace predominantemente iónico:

- Los cationes metálicos tienen carga positiva, mientras que los iones no metálicos tienen cargas negativas.
- La estructura cristalina se determina por (1) la magnitud de carga en cada ion y (2) el radio de cada tipo de ion.

Muchas de las estructuras cristalinas simples se describen en términos de celdas unitarias:

- Sal común (Figura 4.5)
- Cloruro de cesio (Figura 4.6)
- Blenda de zinc (Figura 4.7)
- Fluorita (Figura 4.8)
- Pcrovskita (Figura 4.9)

**Cálculo de densidad: Cerámicos**

La densidad teórica de un material cerámico puede calcularse con la Ecuación 4.9.

**Cerámicas base sílice (Silicatos)**

La estructura de los silicatos puede representarse a partir de tetraedros S1O4 interconectados (Figura 4.10). Cuando se añaden cationes (p. ej., $Ca^{2+}$, $Mg^{2}$ , $Al^{-u}$) y otros aniones (p. ej., OH ) pueden resultar estructuras relativamente complejas.

Los silicatos incluyen:

- La sílice cristalina ($SiO_2$), como cristobalita (Figura 4.11)
- Silicatos laminares (Figuras 4.14 y 4.15)
- Vidrios de sílice no cristalinos (Figura 3.11)

**Carbono**

El carbono (que suele considerarse un material cerámico) puede existir en varias formas polimórficas:

- Diamante (Figura 4.17)
- Grafito (Figura 4.18)

**Cristalinidad en polímeros**

Cuando las cadenas moleculares están alineadas y adoptan una disposición atómica ordenada. se alcanza condición de cristalinidad.

En los polímeros amorfos, las cadenas están desordenadas y no alineadas.

Los polímeros pueden ser completamente amorfos o bien pueden presentar diversos grados de cristalinidad, es decir, regiones cristalinas combinadas con zonas amorfas.

Los polímeros químicamente sencillos y con estructuras de cadenas regulares y simétricas pueden cristalizar con facilidad.

El porcentaje de cristalinidad de un polímero scmicristalino depende de su densidad, así como de las densidades del material totalmente cristalino y del totalmente amorfo, según la Ecuación 4.10.

**Polimorfismo y alotropía**

El polimorfismo se produce cuando un material específico puede tener más de una estructura cristalina. Alotropía es el polimorfismo de los sólidos elementales.

**Densidades lineales y planares**

Las equivalencias cristalográficas de direcciones y planos están relacionadas con las densidades atómicas lineales y planares, respectivamente.

- La densidad lineal (para una dirección cristalográfica específica) se define como el número de átomos cuyos centros se encuentran en el vector de longitud unitaria para esta dirección (Ecuación 4.11).
- La densidad planar (para un plano cristalográfico específico) se define como el número de átomos que se centran en ese plano particular en un área unitaria (Ecuación 4.13).

Para una estructura cristalina dada, los planos que tienen empaquetamiento atómico idéntico, aunque tengan distintos índices de Millcr, pertenecen a la misma familia.

**Estructuras cristalinas compactas**

Las estructuras cristalinas FCC y HCP se generan por apilamiento de planos compactos. Con el esquema de planos /1, *By C*quedan definidas las posiciones posibles de los átomos en los planos de empaquetamiento compacto.

- La secuencia de apilamiento de HCP es *ABABAB*. . . .
- La secuencia de apilamiento para FCC es *ABCABCABC*. . . .

Los planos de los empaquetamientos FCC y IICP son {111} y ¡0001}, respectivamente.

Algunas estructuras cristalinas cerámicas se pueden generar a partir de la superposición de planos compactos de aniones, y los cationes ocupan posiciones intersticiales tetraédricas u octaédricas entre planos adyacentes.

Difracción de Rayos X: Determinación de estructuras cristalinas

- La difractometría de rayos X se utiliza para determinar la estructura cristalina y la separación interplanar. Un haz de rayos X que incide en un material cristalino puede experimentar difracción (interferencia constructiva) como resultado de su interacción con una serie de planos atómicos paralelos.
- La ley de Bragg especifica la condición de difracción de rayos X (Ecuación 4.16).

## Términos y conceptos importantes

Alotropía
Anión
Catión
Cristalinidad en polímeros
Cúbica centrada en el cuerpo (BCC)
Cúbica centrada en las caras (FCC)
Difracción
Factor de empaquetamiento atómico (FEA)
Hexagonal compacta (HCP)
Ley de Bragg
Número de coordinación
Polimorfismo
Posición octaédrica
Posición tetraedrica

## REFERENCIAS


Buerger, M. J., *Elementary Crystallography,* Wiley, New-York, 1956.

Chiang, Y. M., D. P. Birnie, Illy W. D. Kingery, *Physical Ceramics: Principles for Ceramic Science and Engineering,* Wiley, New York, 1997.

Cullity, B. D. y S. R. Stock, *Elements of X-Ray Diffraction,* 3rd edition, Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, 2001.

DeGraef, M. y M. E. McHenry, *Structure of Materials: An Introduction to Crystallography, Diffraction, and Symmetry»,* Cambridge University Press, New York, 2007.

Hammond, C., *The Basics of Crystallography and Diffraction.* 2nd edition, Oxford University Press, New York, 2001.

Hauth, W. E., "Crystal Chemistry in Ceramics," *American Ceramic Society Bulletin* 30, no. 1 (1951): 5-7; no. 2 (1951): 47; no. 3 (1951): 76-77; no. 4 (1951): 137-142; no. 5 ( 1951 ): 165-167; no. 6 ( 1951 ): 203-205. A good overview of silicate structures.

Kingery, W. D., H. K. Bowen y D. R. Uhlmann. *Introduction to Ceramics,* 2nd edition, Wiley, New York, 1976. Chapters 1-4.

Massa, W., *Crystal Structure Determination,* Springer, New York, 2004.

Richerson, D. W., *The Magic of Ceramics,* 2nd edition, American Ceramic Society, Westen¡ lie, OH, 2012.

Richerson, D. W., *Modern Ceramic Engineering,* 3rd edition, CRC Press, Boca Raton, FL, 2006.

Sands, D. E., *Introduction to Crystallography,* Dover, Mineola, NY, 1975.


## CUESTIONES Y PROBLEMAS

### *Estructura cristalina cúbica centrada en las caras*

**4.1** Si el radio atómico del aluminio es 0,143 nm, calcular el volumen de su celda unitaria en metros cúbicos.

### *Estructura cristalina cúbica centrada en el cuerpo*

**4.2** Demostrar que en la estructura cristalina cúbica centrada en el cuerpo la arista de una celda unitaria de longitud $a$ y el radio atómico están relacionados mediante la expresión $AR$ \'3.

**4.3** Demostrar que el factor de empaquetamiento atómico para BCC es 0,68.

### *Estructura cristalina hexagonal compacta*

**4.4** Para la estructura cristalina HCP, demostrar que la relación $c/a$ ideal es 1,633.

**4.5** Demostrar que el factor de empaquetamiento atómico para HCP es 0,74.

### *Cálculo de densidad en metales*

**4.6** El hierro tiene una estructura cristalina BCC, un radio atómico de 0,124 nm y un peso atómico de 55,85 g/mol. Calcular y comparar su densidad teórica con el valor experimental (en las tablas que están al final del libro).

**4.7** Calcular el radio de un átomo de iridio, si Ir tiene estructura cristalina FCC, una densidad de 22,4 g/cm$^3$ y un peso atómico de 192,2 g/mol.

**4.8** Calcular el radio de un átomo de vanadio, si el V tiene una estructura cristalina BCC, una densidad de 5,96 g/cm$^3$ y un peso atómico de 50,9 g/mol.

**4.9** Un metal hipotético tiene la estructura cristalina cúbica simple que se muestra en la Figura 4.2. Si su peso atómico es 70,6 g/mol y el radio atómico es 0,128 nm, calcular su densidad.

**4.10** El zirconio tiene una estructura cristalina HCP y una densidad de 6,51 g/cm$^3$.

**(a)** ¿Cuál es el volumen de su celda unitaria en metros cúbicos?

(b) Si la relación *c/a* es 1,593, calcular los valores de *c* y *a.*

**4.11** A partir del peso atómico, la estructura cristalina y los datos de radio atómico que se dan en las tablas que están al final del libro, calcular las densidades teóricas de plomo, cromo, cobre y cobalto, y luego comparar estos valores con las densidades medidas enumeradas en esa misma tabla. La relación *c/a* para el cobalto es 1,623.

**4.12** El rodio tiene un radio atómico de 0,1345 nm y una densidad de 12,41 g/cm$^3$. Detenninar si su estructura cristalina es FCC o BCC.

**4.13** El peso, la densidad y el radio atómico para tres aleaciones hipotéticas se enumeran en la tabla siguiente. Para cada una, determinar si su estructura cristalina es FCC, BCC o cúbica simple y justificar la determinación.

| Aleación | Peso atómico (g/mol) | Densidad (g/cm$^3$) | Radio atómico (nm) |
|---|---|---|---|
| **A** | 77,4 | 8,22 | 0,125 |
| **B** | 107,6 | 13,42 | 0,133 |
| **C** | 127,3 | 9,23 | 0,142 |

**4.14** La celda unitaria para el estaño tiene simetría tctragonal, con parámetros de red y *h* de 0,583 y 0,318 nm, respectivamente. Si su densidad, peso atómico y radio atómico son 7,27 g/cm$^3$, 118,27 g/mol y 0,152 nm, respectivamente, calcular el factor de empaquetamiento atómico.

**4.15** El yodo tiene una celda unitaria ortorrómbica para la que los parámetros de red *a, h* y *c* son 0,479, 0,725 y 0,981 nm, respectivamente.

**(a)** Si el factor de empaquetamiento atómico y radio atómico son 0,547 y 0,177 nm, respectivamente, detenninar el número de átomos en cada celda unitaria.

(b) El peso atómico del yodo es 126,91 g/mol, calcular su densidad teórica.

**4.16** El titanio tiene una celda unitaria 1ICP con una relación de parámetros de red *c/a* de 1,58. Si el radio del átomo de Ti es 0,1442 nm, (a) determinar el volumen de la celda unitaria y (b) calcular la densidad de Ti y compararla con el valor de la literatura.

**4.17** El zinc tiene estructura cristalina HCP, una relación *a/c* de 1,856 y una densidad de 7,17 g/cm$^3$. Calcular el radio atómico de Zn.

**4.18** El renio tiene estructura cristalina HCP, un radio atómico de 0,134 nm y una proporción *a/c* de 1,615. Calcular el volumen de la celda unitaria del Re.

### *Geometría en estructuras iónicas*

**4.19** Para un compuesto cerámico, ¿cuáles son las dos características de los iones componentes que determinan la estructura de cristal?

**4.20** Demostrar que la relación mínima de radios catión-anión para un número de coordinación de 4 es 0,225.

**4.21** Demostrar que la relación mínima de radios catión-anión para un número de coordinación de 6 es 0,414. *[Sugerencia:* usar la estructura cristalina de NaCI (Figura 4.5) y suponer que los aniones y cationes se tocan a lo largo de las aristas del cubo y en las diagonales de la cara.]

**4.22** Demostrar que la relación mínima de radios anión-catión para un número de coordinación de 8 es 0,732.

**4.23** Partiendo de los valores de carga iónica y radios iónicos de la Tabla 4.4, predecir estructuras cristalinas para los siguientes materiales:

**(a)** Csl

**(b)** NiO

**(c) KI**

**(d)** NiS

Justificar las respuestas.

### *Estructuras cristalinas tipo AX*

**4.24** ¿Cuál de los cationes de la Tabla 4.4 podría formar yoduros con estructura cristalina de cloruro de cesio? Justificar las opciones.

**4.25** Calcular el factor de empaquetamiento atómico para la estructura cristalina de cloruro de cesio en la que $r_c/r_A = 0{,}735$.

**4.26** La estructura cristalina de blenda de zinc puede ser generada por apilamicnto de planos compactos de aniones.

**(a)** La secuencia de apilamiento para esta estructura, ¿será FCC o HCP? ¿Por qué?

**(b)** Los cationes, ¿ocupan posiciones tetraédricas u octaédricas? ¿Por qué?

**(c)** ¿Qué fracción de las posiciones se ocupará?

**4.27** El sulfuro de hierro (FcS) puede formar una estructura cristalina HCP que consiste en una disposición de iones $S^2$ .

**(a)** ¿Qué tipo de posición intersticial ocuparán los iones $Fe^{2+}$?

**(b)** ¿Qué fracción de estas posiciones intersticiales disponibles será ocupada por iones $Fe^2$ ?

### *Estructuras Cristalinas Tipo A^p*

**4.28** La estructura cristalina de corindón, habitual para $A1_2O_3$, consiste en una disposición HCP de iones $O^{2-}$, en la que los iones Al'' ocupan posiciones octaédricas.

**(a)** ¿Qué fracción de las posiciones octaédricas disponibles estará ocupada por iones $Al^{1}$ ?

**(b)** Dibujar dos planos compactos de $O^{2}$ apilados en una secuencia *Afí* e indicar las posiciones octaédricas que se ocuparán con los iones Al' .

**4.29** Dibujar una celda unitaria tridimensional para el dióxido de titanio, $TiO_2$, a partir de estos datos: (I) la celda unitaria es tetragonal con $a$ = 0,459 nm y $c$ = 0.296 nm; (2) los átomos de oxígeno se localizan en las coordenadas siguientes:

0,356 0,356 0 0,856 0,144 |

0,664 0,664 0 0,144 0,856 |

y (3) los átomos de Ti se localizan en las coorde nadas siguientes:

000 1 0 1

1 00 0 1 1

0 1 0 1 1 1

00 1 1 11 222

1 1 0

### *Estructuras cristalinas tipo $A_mB''X_p$*

**4.30** El silicato de magnesio, $Mg_2SiO_4$ adopta una estructura cristalina de olivino que consiste en una disposición HCP de iones $O^{2}$ .

**(a)** ¿Qué tipo de posición intersticial ocuparán los iones $Mg^{2+}$? ¿Por qué?

**(b)** ¿Qué tipo de posición intersticial ocuparán los iones $Si^{4}$*? ¿Por qué?

**(c)** ¿Qué fracción del total de posiciones tetraédricas estará ocupada?

**(d)** ¿Qué fracción del total de posiciones octaédricas estará ocupada?

### *Cálculos de densidad en cerámicos*

**4.31** Calcular la densidad teórica de FeO, sabiendo que adopta la estructura cristalina de sal común.

**4.32** El óxido de magnesio tiene estructura cristalina de sal común y una densidad de 3,58 g/cm\

**(a)** Determinar la longitud de arista de la celda unitaria.

**(b)** Comparar este resultado con la longitud de la arista determinada a partir de los valores de radios de la Tabla 4.4, en el supuesto de que los iones $Mg^{2}$ y $O^{2}$ sólo se toquen a lo largo de las aristas.

**4.33** Calcular la densidad teórica del diamante si la distancia C-C y el ángulo de enlace son 0.154 nm y 109,5°, respectivamente. Comparar este valor con la densidad recogida en la literatura.

**4.34** Calcular la densidad teórica del ZnS si la distancia Zn-S y el ángulo de enlace son 0,240 nm y 109,5°, respectivamente. Comparar este valor con la densidad recogida en la literatura.

**4.35** El sulfuro de cadmio (CdS) tiene una celda unitaria cúbica y, por difracción de rayos X, se sabe que la longitud de arista de la celda es 0,585 nm. Si la densidad medida es de 4,82 g/cm$^3$, ¿cuántos iones $Cd^{2}$ y $S^{2-}$ hay por celda unitaria?

**4.36** **(a)** A partir de los valores de radios iónicos de la Tabla 4.4. calcular la densidad teórica de CsCl. *(Sugerencia',* usar una modificación del resultado del Problema 4.2.)

(b) La densidad experimental es 3,99 g/cm$^3$. ¿Cómo se explica la discrepancia entre el valor calculado y el experimental?

**4.37** A partir de los datos de la Tabla 4.4, calcular la densidad teórica de $CaF_2$, que tiene estructura de fluorita.

**4.38** Un material cerámico hipotético de tipo AX tiene una densidad de 2,31 g/cm' y una celda unitaria de simetría cúbica con una longitud de arista de 0,45 nm. Los pesos atómicos de los elementos A y X son 86,6 y 40,3 g/mol, respectivamente. A partir de esta información, ¿cuál de las siguientes estructuras cristalinas son posibles para este material: la de sal común, la de cloruro de ccsio o la de blenda de zinc? Justificar la respuesta.

**4.39** La celda unitaria de $MgFe_2O_4$ ($MgO\text{-}Fe_2O_3$) tiene simetría cúbica con una unitaria de longitud de arista de 0,850 nm. Si la densidad de este material es 4.52 g/cm$^3$, calcular el factor de empaquetamiento atómico. Considerar los valores de radios iónicos de la Tabla 4.4.

**4.40** La celda unitaria para $Cr_2O_3$ tiene simetría hexagonal con parámetros de red $a$ = 0,5 nm y $c$ = 1,34 nm. Si la densidad de este material es 5,22 g/cm$^3$, calcular el factor de empaquetamiento atómico, suponiendo radios iónicos de 0.062 nm y 0.140 nm, respectivamente, para $Cr^{34}$ y $O^{2-}$.

**4.41** Calcular el factor de empaquetamiento atómico para la estructura cristalina cúbica de diamante (Figura 4.17), suponiendo que los átomos se tocan entre sí, que el ángulo entre los enlaces adyacentes es 109,5° y que cada átomo interior de la celda unitaria se coloca a *a/4* de la distancia de las dos caras más cercanas *(a es* la longitud de arista de la celda unitaria).

**4.42** Calcular el factor de empaquetamiento atómico para el cloruro de cesio utilizando los radios iónicos de la Tabla 4.4 y suponiendo que los iones se tocan a lo largo de las diagonales del cubo.

### *Silicatos*

**4.43** En términos de enlace, explicar por qué los silicatos tienen densidades relativamente bajas.

**4.44** Detenninar el ángulo entre los enlaces covalentes en un tetraedro S1O4 .

### *Cristaiinidad en polímeros*

**4.45** Explicar brevemente por qué la tendencia a cristalizar de un polímero disminuye con el aumento de peso molecular.

**4.46** Para cada uno de los siguientes pares de polímeros, hacer lo siguiente: (1) determinar, si es posible, si un polímero es más probable que cristalice que el otro; (2) si es posible, indicar la respuesta, justificando la elección; y (3) si no es posible, indicar por que.

**(a)** Poli(cloruro de vinilo) lineal y sindiotáctico; policstircno lineal c isotáctico.

**(b)** Fenol-formaldehído reticulado; c¿s-isopreno lineal y con gran cantidad de cruzamientos.

(c) Polietileno lineal; polipropileno isotáctico ligeramente ramificado.

**(d)** Copolímero alterno poli(estireno-etileno); copolímero aleatorio (cloruro de vinilo-tetrafluoroctilcno).

4.47 La densidad de polipropileno totalmente cristalino a temperatura ambiente es 0,946 g/cm$^3$. También, a temperatura ambiente, la celda unitaria para este material es monoclínica con los siguientes parámetros de red:

$a$ = 0,666 nm $\quad a$ = 90°
$b$ = 2,078 nm $\quad p$ = 99,62°
$c$ = 0,650 nm $y$ = 90°

Si el volumen de una celda unitaria monoclínica, $E_{mono}$,$^{es}$ función de estos parámetros de red, según

$$= abe\ sen\ /1$$

determinar el número de unidades repetitivas por celda unitaria.

**4.48** La densidad y el porcentaje de cristaiinidad asociado para dos materiales de politetrafluoroetileño son los siguientes:

| *P* (fi/cm') | cristaiinidad (%) |
|---|---|
| 2,144 | 51,3 |
| 2,215 | 74,2 |

**(a)** Calcular las densidades de politctrafluorctileno totalmente cristalino y totalmente amorfo.

**(b)** Detenninar el porcentaje de cristaiinidad de un espécimen que tiene una densidad de 2,26 g/cm\

**4.49** La densidad y porcentaje de cristaiinidad asociado para dos materiales nylon 6,6 son los siguientes:

| *P* (g/cm$^3$) | cristaiinidad (%) |
|---|---|
| 1,188 | 67,3 |
| 1,152 | 43,7 |

**(a)** Calcular las densidades de nylon 6,6 totalmente cristalino y totalmente amorfo.

**(b)** Determinar la densidad de una muestra que tiene 55,4% de cristaiinidad.

### *Disposiciones atómicas*

**4.50** Esbozar el empaquetamiento atómico para **(a)** el plano (100) en la estructura cristalina BCC, y **(b)** el plano (201) en la estructura cristalina FCC (similares a las figuras 4.206 y 4.216).

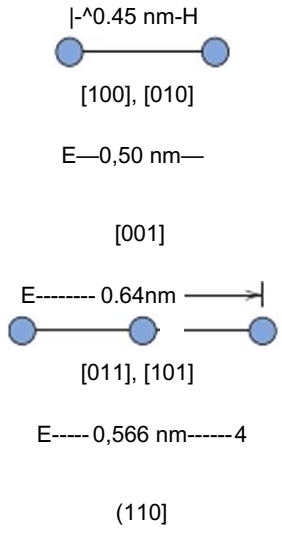
4.51 Considerar el esquema de celda unitaria de esferas reducidas que se muestra en el Problema 3.2, con el origen del sistema de coordenadas situado en el átomo O, y determinar qué conjuntos de planos son equivalentes:

**(a)** (000,(010) y (TOO)

**(b)** (1T0), (lOl), (0T1) y (TÍO)

**(c)** (ÜT), (TIT),(TTl)y (111)

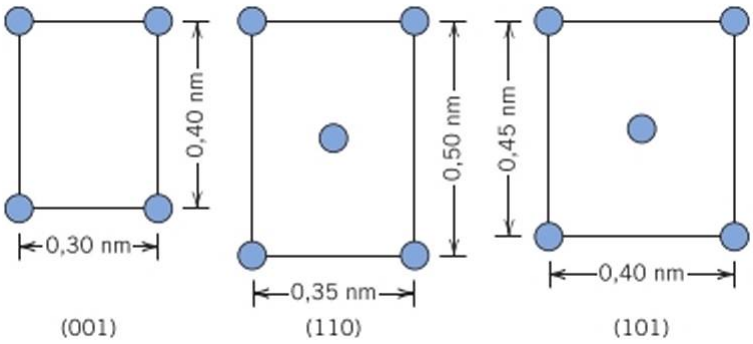
**4.52** La figura adjunta muestra los esquemas de empaquetamiento atómico para varias direcciones cristalográficas diferentes de un metal hipotético. Para cada dirección, los círculos representan los átomos (a tamaño reducido) contenidos dentro de una celda unitaria.




**(a)** ¿A qué sistema cristalino pertenece la celda unitaria?

**(b)** ¿Cuál sería el nombre de esta estructura cristalina?

**4.53** La figura adjunta muestra tres planos cristalográficos diferentes para una celda unitaria de un metal hipotético, en la que los átomos están representados por círculos.




**(a)** ¿A qué sistema cristalino pertenece la celda unitaria?

**(b)** ¿Cuál sería el nombre de esta estructura cristalina?

**(c)** Si la densidad de este metal es 8,90 g/cm$^3$, determinar su peso atómico.

**4.54** Para cada una de las siguientes estructuras cristalinas, representar los planos siguientes tal y como se muestra en las Figuras 4.20 y 4.21, indicando aniones y cationes:

**(a)** plano (100) en la estructura de sal común.

**(b)** plano (110) en la estructura cristalina de cloruro de ccsio.

**(c)** plano (111) en la estructura cristalina de blenda de zinc.

(d) plano (110) en la estructura cristalina de perovskita.

### *Densidades lineales y pía na res*

**4.55** **(a)** Obtener expresiones de densidad lineal para las direcciones [100] y [111] en FCC, en términos del radio atómico *R*.

**(b)** Calcular y comparar los valores de densidad lineales en esas mismas direcciones para la plata.

**4.56** **(a)** Obtener expresiones de densidad lineal para las direcciones [110] y [111] en BCC, en términos del radio atómico *R*.

**(b)** Calcular y comparar los valores de densidad lineales en esas mismas direcciones para el tungsteno.

**4.57** **(a)** Obtener expresiones de densidad planar para los planos (100) y (111) en FCC, en términos del radio atómico *R*.

**(b)** Calcular y comparar los valores de densidad planar en esos mismos planos para el níquel.

**4.58** **(a)** Obtener expresiones de densidad planar para los planos (100) y (110) en BCC, en términos del radio atómico *R*.

**(b)** Calcular y comparar los valores de densidad planar en esos mismos planos para el vanadio.

**4.59** **(a)** Obtener expresiones de densidad planar para el plano (0001) en HCP, en términos del radio atómico *R*.

**(b)** Calcular y comparar los valores de densidad planar en esc mismo plano para el magnesio.

### *El fenómeno de la difracción*

### *Difracción de Rayos X y Ley de Bragg*

### *Técnicas de difracción*

**4.60** A partir de los datos de la Tabla 4.1 para el molibdeno, calcular la distancia interplanar para el conjunto de planos (111).

**4.61** Determinar el ángulo de difracción esperado para el primer orden de reflexión para el conjunto de planos (113) del platino FCC, si se utiliza radiación monocromática de longitud de onda de 0,154 nm.

**4.62** A partir de los datos de la Tabla 4.1 para el aluminio, calcular las distancias interplanares para los conjuntos de planos (110) y (221).

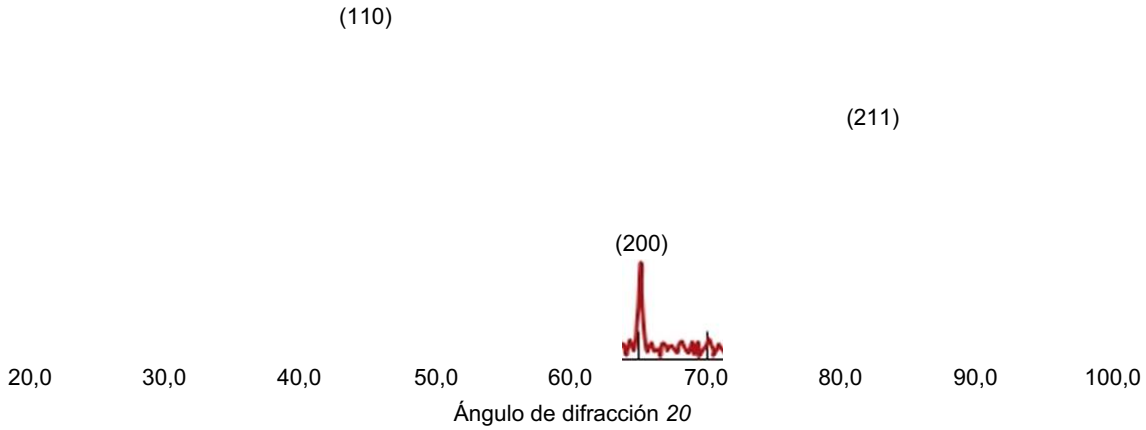
**4.63** El iridio metal tiene una estructura cristalina **FCC.** Si el ángulo de difracción para el conjunto de planos (220) es 69,20° (para el primer orden de reflexión), para una radiación-x monocromática de longitud de onda de 0,154 nm, calcular (a) el espaciado interplanar para este conjunto de planos y (b) el radio atómico de un átomo de iridio.

**4.64** El rubidio metal tiene una estructura cristalina BCC. Si el ángulo de difracción para el conjunto de planos (321) es 27,00° (para el primer orden de reflexión), para una radiación-x monocromática de longitud de onda de 0,071 nm, calcular **(a)** el espaciado interplanar para este conjunto de planos y (b) el radio atómico para el átomo de rubidio.

**4.65** ¿Para qué conjunto de planos cristalográficos se obtendrá un pico de difracción de primer orden con un ángulo de difracción de 46,21° para el hierro BCC, con una radiación monocromática de longitud de onda de 0,071 nm?

**4.66** La figura 4.32 muestra un patrón de difracción de rayos X para hierro-a, con un difractómctro y una radiación-x monocromática de longitud de onda de 0,154 nm, en el que cada pico se ha indexado. Calcular el espaciado interplanar para cada conjunto de planos indexados y determinar el parámetro de red del Fe para cada uno de los picos.

Figura 4.32
Patrón de difracción para hierro-a policristalino.




**4.67** Los picos de difracción de la Figura 4.32 se indexan de acuerdo con las reglas de reflexión para BCC (es decir, la suma $h + k + l$ debe ser par). Citar los índices $h> k\ y\ l$ de los primeros cuatro picos de difracción para cristales FCC coherentes con que /?, $k\ y\ l$ sean o lodos pares o todos impares.

**4.68** La Figura 4.33 muestra los primeros cuatro picos del patrón de difracción de rayos X para el cobre, que tiene una estructura cristalina FCC, con radiación-x monocromática de longitud de onda de 0,154 nm.

(a) Indexar (es decir, dar valores a //, $k\ y$ /) cada uno de estos picos.

**(b)** Determinar el espaciado intcrplanar para cada uno de los picos.

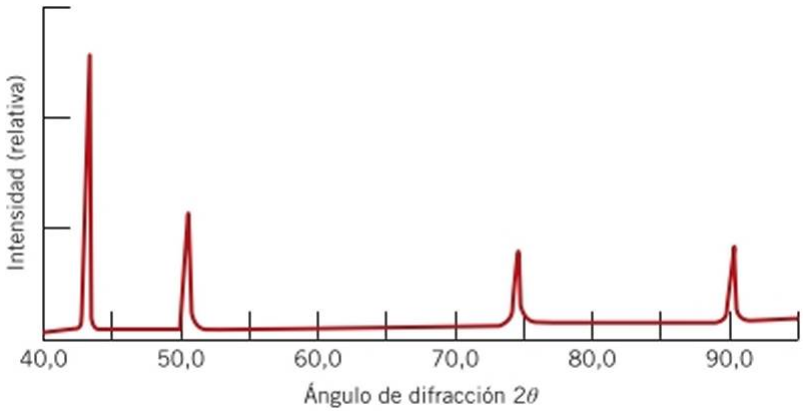
**(c)** Para cada pico, determinar el radio atómico de Cu y compararlo con el valor proporcionado en la Tabla 4.1.

*Problemas de hoja de cálculo*

**4.1HC** Para un patrón de difracción de rayos X (que tiene todos los picos de plano indexados) de un metal con celda unitaria de simetría cúbica, generar una hoja de cálculo que permita introducir la longitud de onda de rayos X y determinar así, para cada plano, **(a)** $d_{hk_i}$ $y$ **(b)** el parámetro de red, $a$.

**4.2HC** Para un polímero específico, teniendo en cuenta al menos dos valores de densidad y su porcentajes de cristalinidad correspondientes, desarrollar una hoja de cálculo que permita determinar lo siguiente: (a) la densidad del polímero totalmente cristalino, (b) la densidad del polímero totalmente amorfo, (c) el porcentaje de cristalinidad para una densidad determinada y (d) la densidad para un porcentaje de cristalinidad determinado.

Figura 4.33
Patrón de difracción de cobre policristalino.



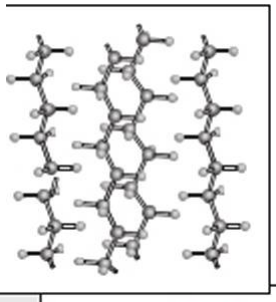

## PROBLEMA DE DISEÑO

*Cálculos de densidad en cerámicos*

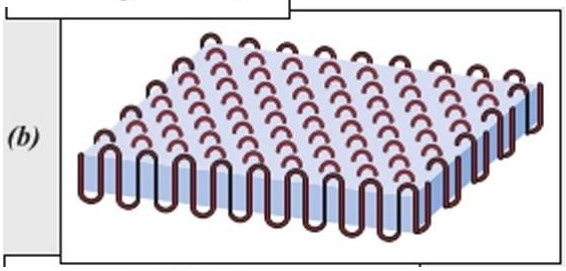
4.D1 El arseniuro de galio (GaAs) y el fosfuro de galio (GaP) tienen estructura cristalina de blenda de zinc y son solubles entre sí en todas las concentraciones. Determinar la concentración en porcentaje en peso de GaP que debe añadirse a GaAs para producir una celda unitaria de longitud de arista de 0,5580 nm. Las densidades de GaAs y (iaP son 4,130 y 5,668 g/cm\ respectivamente.

# Capítulo 5 Estructuras de los polímeros

(a)

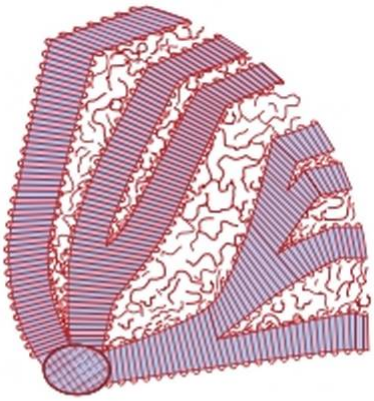


(a) Representación esquemática de la disposición de cadenas moleculares de la región cristalina del polietileno. Las bolas negras y grises representan átomos de carbono y de hidrógeno, respectivamente.



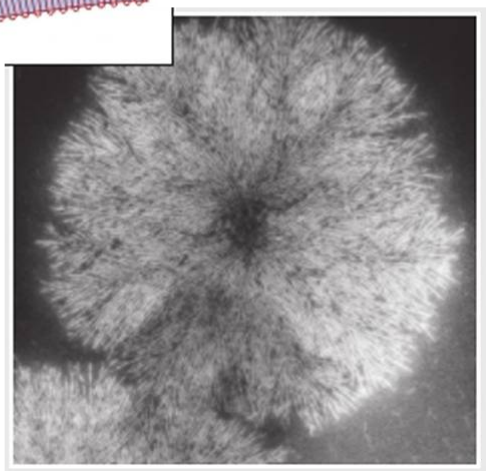

(ó) Diagrama esquemático de una estructura lamelar (región cristalina polimèrica laminar, en la que las cadenas moleculares, lineales y curvadas, se pliegan de una parte a otra). Los pliegues se encuentran en la superficie lamelar.

(c)



(c) Esquema de la estructura de una esferulita originada en algunos polímeros semicristalinos. Las lámelas se distribuyen radialmente, desde un centro común, separadas y conectadas por regiones de material amorfo, donde las cadenas moleculares (curvas rojas) adoptan configuraciones desordenadas.

(d) Micrografia electrónica de transmisión que muestra la estructura de una esferulita. Estructuras lamelares (líneas blancas) de unos 10 nm de grosor, se extienden radialmente desde el centro (x!2 000).



(d)

(Fotografía de la Figura (d) proporcionada por P. J. Phillips. Publicada en R. Bartnikas y R. M. Eichhorn. *Engineering Dielectrics,* Vol. HA, *Electrical Properties of Solid Insulating Materials: Molecular Structure and Electrical Behavior.* 1983. Copyright ASTM, 1916 Race Street. Philadelphia. PA 19103. Reproducción autorizada).

(e) Una bolsa de polietileno con fruta en su interior.

(e)

E

2.

## ¿POR QUÉ ESTUDIAR *Estructuras de los polímeros?*

Un número relativamente grande de características químicas y estructurales afectan a las propiedades y el comportamiento de los materiales poliméricos. Algunas de estas influencias son:

1. Grado de cristalinidad de polímeros semicristalinos en densidad, rigidez, resistencia y ductilidad (Secciones 4.13 y 15.8).
2. Grado de entrecruzamiento en materiales de rigidez comparable a la goma (Sección 15.9).
3. Química del polímero a las temperaturas de fusión y de transición vitrea (Sección 15.14).

### Objetivos de aprendizaje

Después del estudio de este capítulo, se debería poder hacer lo siguiente:

1. Describir una típica molécula polimèrica en función de su cadena estructural y, además, cómo se genera la molécula mediante unidades repetitivas.
2. Dibujar unidades repetitivas para polietileno, poli(cloruro de vinilo), politetrafluoretileno, polipropileno y poliestireno.
3. Calcular los pesos moleculares numérico medio y másico medio, así como el grado de polimerización de un polímero específico.
4. Nombrar y describir brevemente:
   - los cuatro tipos generales de estructuras moleculares de los polímeros,
   - (b) los tres tipos de estereoisómeros,
   - (c) las dos clases de isómeros geométricos y
   - (d) los cuatro tipos de copolímeros.
5. Citar las diferencias de comportamiento y de estructura molecular entre polímeros termoplásticos y termoestables.
6. Describir brevemente y dibujar la estructura esferulítica de un polímero semicristalino.

## 5.1 INTRODUCCIÓN

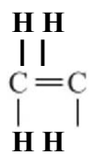
A lo largo de cientos de años se han utilizado polímeros naturales procedentes de plantas y animales. Estos materiales incluyen madera, caucho, algodón, lana, cuero y seda. Otros polímeros naturales, como las proteínas, los enzimas, los almidones y la celulosa, tienen importancia en los procesos bioquímicos y fisiológicos de plantas y animales. La moderna investigación científica ha determinado la estructura molecular de este grupo de materiales y ha desarrollado numerosos polímeros sintetizados a partir de pequeñas moléculas orgánicas. Muchos plásticos, cauchos y materiales fibrosos son polímeros sintéticos. Después de la Segunda Guerra Mundial, el campo de los materiales se ha visto revolucionado por la llegada de los polímeros sintéticos. La síntesis de estos materiales suele ser barata y las propiedades conseguidas comparables, y a veces superiores, a las de sus análogos naturales. En algunas aplicaciones los metales y la madera se sustituyen por polímeros, que tienen propiedades idóneas y se pueden fabricar a bajo coste.

Las propiedades de los polímeros, como en el caso de los metales y de las cerámicas, están relacionadas con la estructura elemental del material. En este capítulo se estudian las estructuras molecular y cristalina de los polímeros, y en el Capítulo 15 se tratará la relación entre estructura y algunas propiedades físicas y químicas, así como procedimientos de conformado y aplicaciones típicas.

## 5.2 MOLÉCULAS DE HIDROCARBUROS

Dado que la mayoría de los polímeros son orgánicos, seguidamente se revisan algunos conceptos fundamentales relacionados con la estructura de sus moléculas. Muchos materiales orgánicos son *hidrocarburos',* compuestos de carbono e hidrógeno con enlace interatómico

covalente. Cada átomo de carbono tiene cuatro electrones que pueden participar en enlaces covalentes, mientras que cada átomo de hidrógeno sólo tiene un electrón enlazante. Un enlace covalente se forma cuando cada uno de los átomos del enlace contribuye con un electrón, como se ha representado en la Figura 2.12 para la molécula de hidrógeno ($H_2$). Dobles y triples enlaces entre dos átomos de carbono implican la contribución de dos o tres pares de electrones, respectivamente.[1] Por ejemplo, en el etileno, que tiene la fórmula química $C_2H_4$, los dos átomos de carbono están enlazados entre sí por un doble enlace y cada uno de ellos a dos átomos de hidrógeno con enlaces sencillos, como se representa en la fórmula estructural



donde — y = representan los enlaces sencillo y doble, respectivamente. A veces se producen, como en el acetileno ($C_2H_2$) enlaces triples:

H—C=C—H

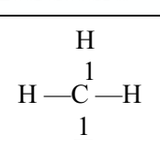
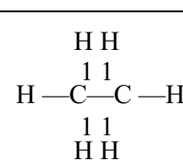
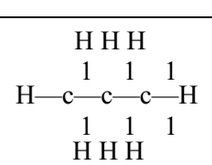
insaturado

Las moléculas que tienen dobles y triples enlaces covalentes se denominan insaturadas, lo que significa que cada átomo de carbono no está unido al número máximo (cuatro) de otros átomos como especifica su valencia. Un doble enlace de una molécula insaturada se puede interpretar como dos enlaces sencillos. La movilidad de la posición de uno de estos enlaces sencillos alrededor del átomo de carbono permite la adición de otro átomo o grupo de átomos a la molécula original. En un hidrocarburo saturado todos los enlaces son sencillos y no se pueden añadir otros nuevos átomos sin previa eliminación de los ya enlazados.

saturado

Algunos de los hidrocarburos más sencillos pertenecen a la familia de la parafina. Las moléculas en forma de cadena de parafina incluyen metano ($CH_4$), etano ($C_2H_6$), propano ($C_3H_5$) y butano ($C_4H!o$). En la Tabla 15.1 se indica la composición y la estructura molecular de moléculas de parafina. Los enlaces covalentes entre átomos de una molécula son fuertes, pero los enlaces de hidrógeno y de Van der Waals entre moléculas son débiles; por este motivo estos hidrocarburos tienen puntos de fusión y de ebullición relativamente

Tabla 5.1
Composición y estructura molecular de algunos compuestos parafínicos: $C_nH_{2/},,2$

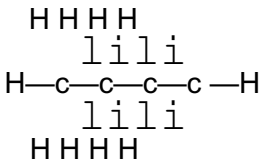
| Nombre | Composición | Estructura | Punto de ebullición (°C) |
|---|---|---|---|
| Metano | $CH_4$ |  | -164 |
| Etano | $C_2H_6$ |  | -88,6 |
| Propano | $C_3H_8$ |  | -42,1 |
| Butano | $C_4H_{1O}$ | | -0,5 |
| Pentano | $Q\$H_{l2}$ | | 36,1 |
| Hexano | $C_6H_{14}$ | | 69.0 |

[1]En el esquema de un enlace híbrido del carbono (Sección 2.6), un átomo de carbono con enlaces simples forma orbitales híbridos *sp*\ un átomo de carbono con doble enlace forma híbridos $sp^2$ y un átomo de carbono con triple enlace adopta una hibridación *sp*.

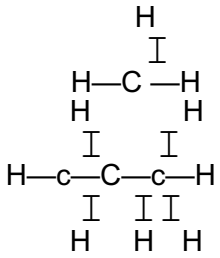
bajos. Sin embargo, las temperaturas de fusión y de ebullición aumentan a medida que el peso molecular aumenta (Tabla 5.1).

**isomería**

Recibe el nombre de isomería el fenómeno que permite que existan hidrocarburos con la misma composición química y distinta disposición atómica. Por ejemplo, el butano tiene dos isómeros; mientras que el butano normal tiene la estructura

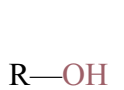
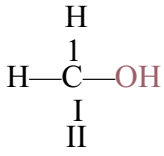
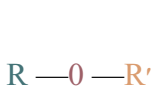
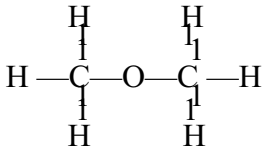
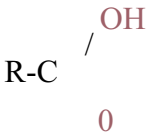
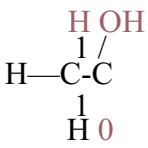
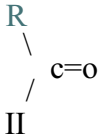
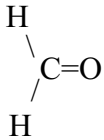


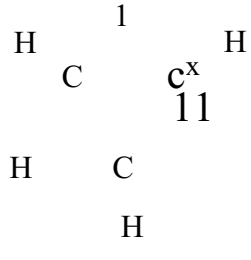
una molécula de isobutano se representa así:



Algunas propiedades físicas de los hidrocarburos dependen del estado isomérico; por ejemplo, las temperaturas de ebullición del butano normal y del isobutano son -0,5 °C y -12,3 °C, respectivamente.

Tabla 5.2
Algunos grupos corrientes de compuestos orgánicos

| Familia | Unidad característica | | Compuesto representativo |
|---|---|---|---|
| Alcoholes |  |  | Alcohol metílico |
| Éteres |  |  | Éter dimetílico |
| Ácidos |  |  | Acido acético |
| Aldehidos |  |  | Formaldehído |
| Hidrocarburos aromáticos | | | Fenol |

"La estructura simplificada *f* representa un anillo bencénico. 

Hay !michos otros grupos orgánicos implicados en las estructuras poliméricas. Los grupos más comunes de hidrocarburos están anotados en la Tabla 5.2, donde R y R′ representan radicales orgánicos, es decir, grupos tales como $CII_3$, $C_2Il_5$ y $C_6H_5$(metil, etil y fenil).

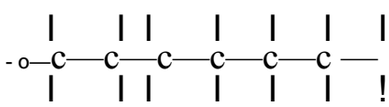
*Autoevaluación 5.1* Diferenciar entre *polimorfismo* (véase Capítulo 4) e *isomería.*

(Respuesta en www.reverte.com/microsites/callister2e).

## 5.3 MOLÉCULAS POLIMÉRICAS

**macromolécula**

Las moléculas de los polímeros son gigantescas comparadas con las moléculas de los hidrocarburos hasta ahora comentadas. A causa de su tamaño, se denominan macromoléculas. Dentro de cada molécula, los átomos están unidos mediante enlaces interatómicos covalcntcs. En la mayoría de los polímeros estas moléculas son cadenas largas y flexibles, cuyo esqueleto es una hilera de átomos de carbono. A menudo cada átomo de carbono se une mediante un enlace sencillo a dos carbonos adyacentes (uno a cada lado), lo que se representa esquemáticamente en dos dimensiones como sigue:



Cada uno de los dos electrones de valencia restantes para cada átomo de carbono puede estar implicado en enlaces con átomos o radicales que se colocan transvcrsalmcntc a la cadena. Por supuesto, en las cadenas laterales también son posibles los dobles enlaces.

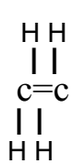
**unidad repetitiva**

**monómero**

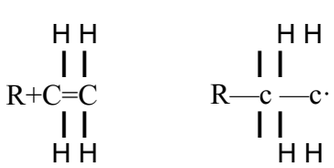
Estas largas cadenas están compuestas por entidades estructurales denominadas unidades repetitivas, que se repiten sucesivamente a lo largo de la cadena.[2] El término monómero designa la pequeña molécula que, por síntesis, da lugar a los polímeros. Por tanto, *monómero* y *unidad repetitiva* tienen significados distintos, pero a veces se utiliza *monómero* o *unidad monomérica* como sinónimo del término más apropiado *unidad repetitiva.*

## 5.4 LA QUÍMICA DE MOLÉCULAS POLIMÉRICAS

El hidrocarburo etileno ($C_2H_4$) es un gas a temperatura y presión ambientales y tiene la siguiente estructura molecular:



El gas etileno, en presencia de un catalizador y en las condiciones apropiadas de temperatura y presión, se transforma en polictilcno (PE), que es un material polimérico sólido. Este proceso se inicia al generarse un centro activo por reacción entre una sustancia catalítica o un iniciador (R ) y el monómero etileno, del siguiente modo:

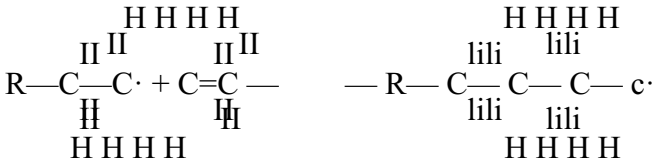


(5.1)

**polímero**

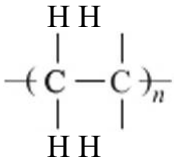
[2]La unidad repetitiva también se denomina *mero,* término que procede de la palabra griega *meros* y significa “parte”; el término polímero significa "muchos meros".

La cadena polimèrica se forma a partir de la adición sucesiva de unidades monoméricas de polietileno a este centro activo iniciador. El centro activo o electrón desapareado (designados por ·) se transfiere sucesivamente a la unidad repetitiva del final de la cadena. Esquemáticamente se representa así:



(5.2)

Después de la adición de muchas unidades de monómero de etileno, resulta una molécula de polietileno.[3] En la figura 5.1a se muestra una parte de esta molécula y su unidad repetitiva. La estructura de la cadena del polietileno se puede representar como



o, de manera alternativa, como

$$-fCH_2\text{-}CH_2\text{^}$$

Donde la unidad repetitiva está encerrada entre paréntesis y el subíndice *n* indica el número de veces que se repite dicha unidad.[1]

La representación de la Figura 5.1 ¿z no es del todo correcta, ya que los enlaces sencillos entre átomos de carbono no son de 180°, sino de 109°. Un modelo tridimensional más real es el de átomos en posiciones zigzagueantes (Figura 5.1 ó) con una longitud de enlace C-C de 0,154 nm. En esta discusión la representación de la molécula polimèrica se simplifica empleando el modelo de cadena lineal mostrado en la Figura 5.kz.

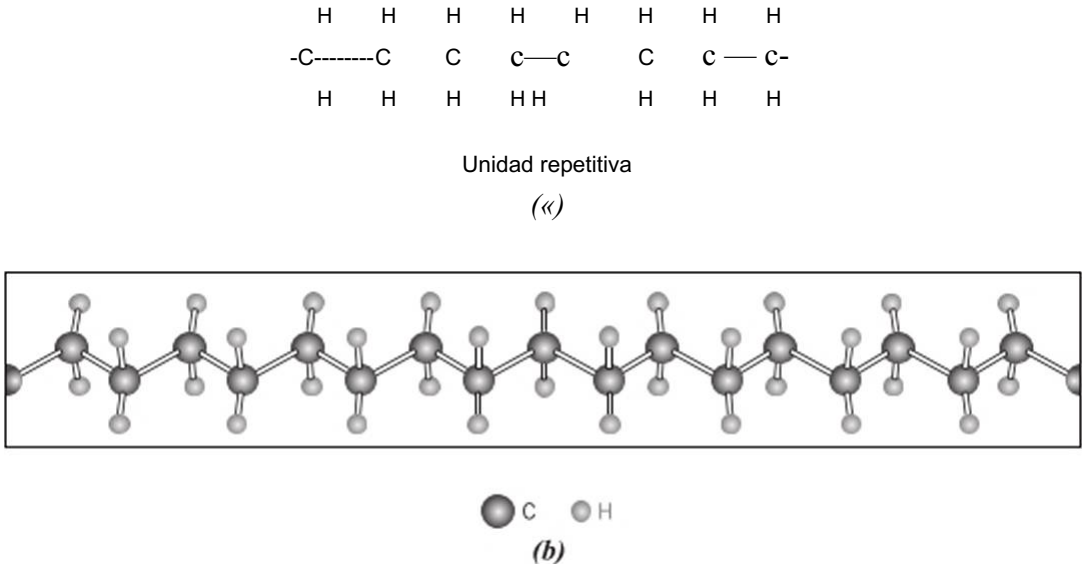
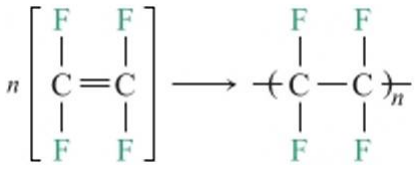



Figura 5.1 Polietileno: *(a)* representación esquemática de las estructuras de la unidad repetitiva y de la cadena y (/>) perspectiva de la cadena indicando la estructura de la espina dorsal en zigzag.

[3]En la sección 17.12 se comentan, con más detalle, las reacciones de polimerización, incluyendo los mecanismos de adición y de condensación.

[4]Los grupos final/es de cadena (p. ej. Rs en la Ecuación 5.2) normalmente no se representan en las estructuras de cadena.

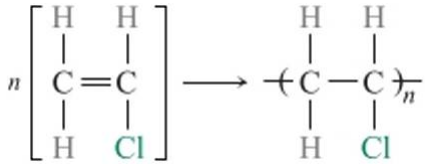
Evidentemente, las estructuras de los polímeros pueden tener otras composiciones. Por ejemplo, la polimerización del monómero tetrafluoretileno, $CF_2=CF_2$, da lugar al *politetrafluoretileno* (PTFE) como sigue:



(5.3)

El politetrafluoretileno (cuyo nombre comercial es Teflón) pertenece a la familia de los I !amados *fluorocarbonos.*

El cloruro de polivinilo ($CH_2$=CHC1) sólo se diferencia del etilcno en que uno de los cuatro átomos de H se ha sustituido por uno de Cl. Su polimerización se representa como



(5.4)

y da lugar al *poli(cloruro de vinilo)(PNC)** otro polímero común.

Algunos polímeros se representan con la fórmula generalizada

II R

donde R representa un átomo [p. ej., H o Cl para polictileno o poli(cloruro de vinilo), respectivamente] o un grupo orgánico tal como $CH_3$, $C_2H_5$ y $C_6H_5$ (metil, ctil y fenil). Cuando R representa un grupo $CH_3$, el polímero es el *polipropileno* (PP). Las estructuras de las cadenas del poli(cloruro de vinilo) y del polipropileno están representadas en la Figura 5.2. En la Tabla 5.3 se dan las estructuras de la unidad repetitiva de algunos de los polímeros más comunes. Algunos de estos polímeros, como el nylon, el poliéster y el policarbonato son relativamente complejos. En el Apéndice D se tabulan las unidades repetitivas de un gran número de polímeros relativamente comunes.

liomopolímcro

Un polímero se denomina homopolímero si todas las unidades repetitivas de la cadena son del mismo tipo. Las cadenas compuestas por dos o más unidades repetitivas diferentes se denominan copolímeros (véase Sección 5.10).

copolímcro

Los monómeros comentados tienen un enlace activo que puede reaccionar para formar dos enlaces covalcntcs con otros monómeros, generando una estructura molecular en cadena como se ha indicado para el etilcno. Estos monómeros se denominan !)¡funcionales. En general, la funcionalidad es el número de enlaces que un determinado monómero es capaz de formar. Por ejemplo, monómeros como el fenol-formaldehído (Tabla 5.3) son trifuncionales, ya que tienen tres enlaces activos y proporcionan una estructura molecular reticulada de tres dimensiones.

bifuncional

funcionalidad

trifuncional

*Autoevaluación 5.2* Sobre la base de las estructuras presentadas en la sección anterior, esbozar la estructura de la unidad repetitiva de poli(fluoruro de vinilo).

(Respuesta en www.reverte.com/microsites/callister2e).

‘ Según la IUPAC, el nombre de este polímero es *poli(cloruro de vinilo);* sin embargo, otro nombre muy extendido en el ámbito industrial y comercial es *cloruro de polivinilo. N. de los T.*

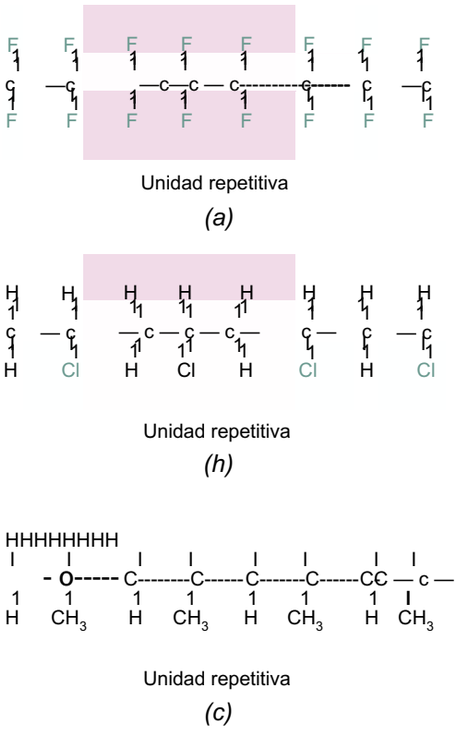
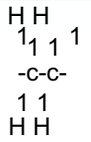
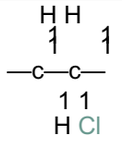
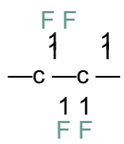
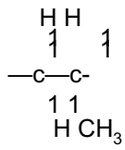
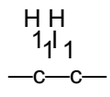


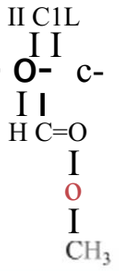
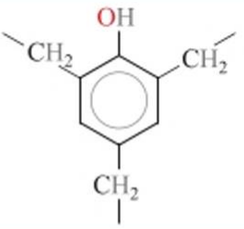
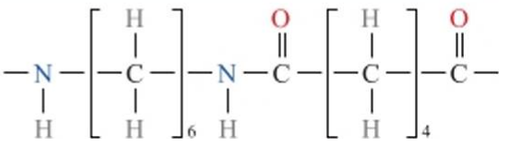
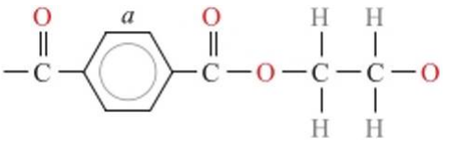
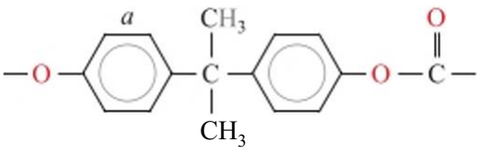

Figura 5.2 Estructuras de la unidad repetitiva y de la cadena de *(a)* politetrafluoroetileno, *(b)* poli(cloruro de vinilo) y (c) polipropileno.

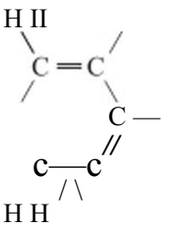
Tabla 5.3 Unidades repetitivas para diez de los materiales poliméricos más utilizados

| Polímero | Unidad repetitiva |
|---|---|
| Polietileno (PE) |  |
| Cloruro de polivinilo (PVC) |  |
| Politetrafluoretileno (PTFE) |  |
| Polipropileno (PP) |  |
| Poliestireno (PS) |  |

*(continúa)*

Tabla 5.3 *{Continuación')*

| Polímero | Unidad repetitiva |
|---|---|
| Poli(metil metacrilato) (PMMA)* |  |
| Fenol-formaldehído (baquelita) |  |
| Polihexametilenadipamida (nylon 6,6) |  |
| Poli(etilen tereftalato) (PET, un poliéster)** |  |
| Policarbonato (PC) |  |

"El símbolo en la cadena principal representa un anillo aromático 

## 5.5 PESO MOLECULAR

Los polímeros de cadena larga tienen pesos moleculares extremadamente grandes.[5] Durante la polimerización, cuando se sintetizan estas macromolcculas a partir de moléculas más pequeñas, no todas las cadenas de los polímeros desarrollan la misma longitud, resultando una distribución de longitudes de cadena o pesos moleculares. Generalmente, se especifica un peso molecular medio que puede determinarse midiendo varias propiedades físicas, como la viscosidad y la presión osmótica.

[5]A veces se emplean los términos *masa molecular, masa molar* y *masa molecular relativa,* que son realmente más apropiados, pero en la literatura de los polímeros se utiliza más *peso molecular,* que es el concepto que se emplea en este texto.

*Según la IUPAC, el nombre correcto de este polímero es *poliímetacrilato de metilo),* pero el término *poli(melil metacrilato)* está muy extendido. *N. de los T.*

**Según la IUPAC, el nombre correcto de este polímero es *poliftereftalato de etileno),* pero el término *poli(etilen tereftalato)* está muy extendido. *N. de los T*

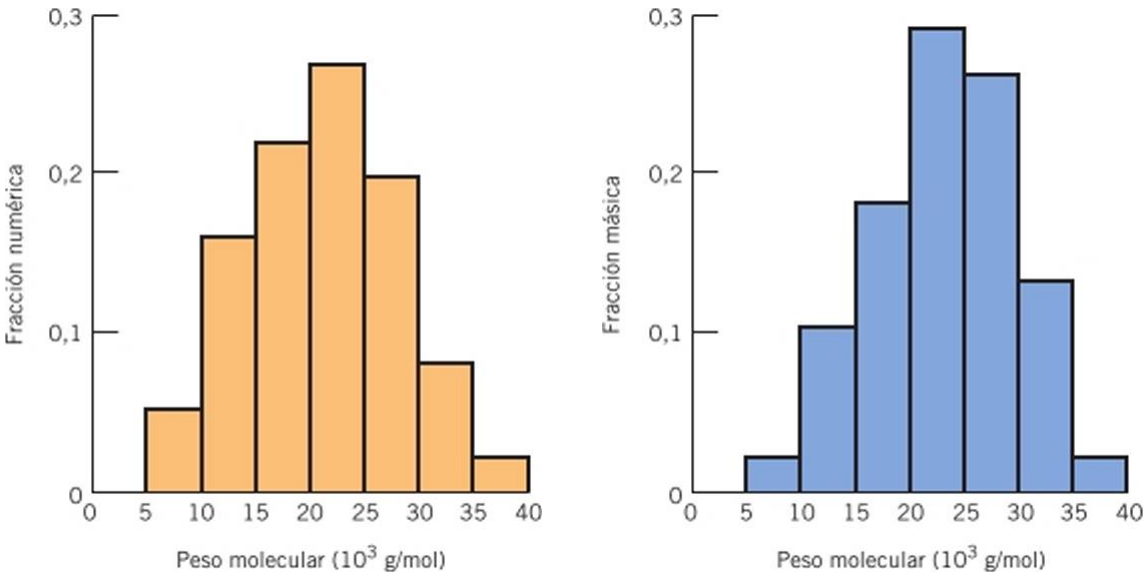



Figura 5.3 Hipotéticas distribuciones de tamaños de las moléculas poliméricas en función de las fracciones *(a)* numéricas y (/?) másicas de las moléculas.

Hay varias formas de definir el peso molecular medio. El peso molecular numérico medio *M ″* se obtiene dividiendo las cadenas en una serie de tramos de igual tamaño y luego se determina la fracción de cadena asociada a cada tramo de igual tamaño (Figura 5.3a). El peso molecular numérico medio se expresa como

Peso molecular numérico medio

$$..V/'' = \qquad (5.5a)$$

donde A/, representa el peso molecular medio del intervalo de tamaño z y x, es la fracción del número total de cadenas dentro del correspondiente intervalo de tamaños.

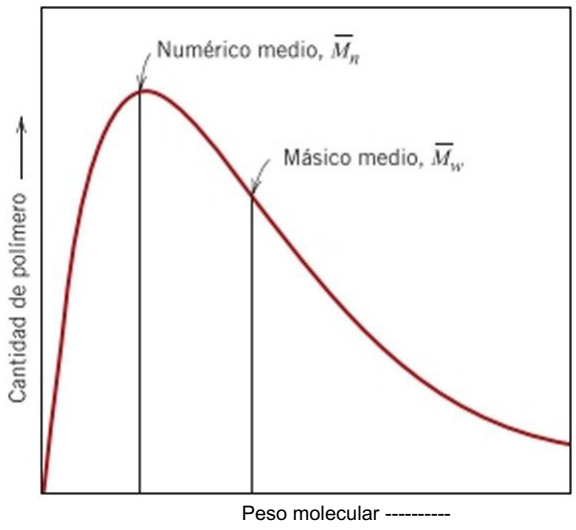
El peso atómico músico medio, $zW_M$, es el peso de la fracción de moléculas incluidas dentro de varios intervalos de tamaños (Figura 5.3b). Se calcula según

Peso molecular músico medio

$$A/'', = Zw,\text{-}A/,\cdot \qquad (5.5b)$$

donde, de nuevo, $A/_y$ denota el peso molecular dentro del intervalo de tamaños, mientras significa el peso de la fracción de moléculas situadas dentro del correspondiente intervalo de tamaños. En el Problema Resuelto 5.1 se calculan pesos moleculares numéricos y músicos medios. La Figura 5.4 representa la típica distribución de cantidad de polímero en función del peso molecular.

Figura 5.4 Distribución de pesos moleculares de un polímero típico.



grado de polimerización

(irado de polimerización, dependiente del peso molecular numérico medio y del peso molecular de la unidad repetitiva

Una forma alternativa de expresar el tamaño medio de la cadena de un polímero es el grado de polimerización, *GP,* que representa el número medio de unidades repetitivas en una cadena. *GP* está relacionado con el peso molecular numérico medio $\bar{M}_n$ por la ecuación

$$GP = \frac{\bar{M}_n}{m}$$

donde *m* es el peso molecular de la unidad repetitiva.

## PROBLEMA RESUELTO 5.1

### Cálculo de los pesos moleculares medios y el grado de polimerización

Suponer que la distribución de pesos moleculares mostrada en la Figura 5.3 pertenece al poli(cloruro de vinilo). Para este material calcular: (a) el peso molecular numérico medio, (b) el grado de polimerización y (c) el peso molecular másico medio.

*Solución*

(a) Los datos necesarios para este cálculo, como los de la Figura 5.3u, están en la Tabla 5.4a. Aplicando la Ecuación *5.5a* y sumando todos los productos (columna de la derecha) se obtiene el peso molecular numérico medio que resulta ser de 21 150 g/mol.

(b) Para poder aplicar la Ecuación 5.6 y determinar el grado de polimerización, conviene calcular previamente el peso molecular de la unidad repetitiva. Para el PVC, esta unidad consiste en dos átomos de carbono, tres átomos de hidrógeno y un átomo de cloro (Tabla 5.3). Los pesos atómicos del C, H y C1 son 12,01, 1,01 y 35,45 g/mol, respectivamente. Por tanto, para el PVC,

$$m = 2(12{,}01\ \text{g/mol}) + 3(1{,}01\ \text{g/mol}) + 35{,}45\ \text{g/mol}$$
$$= 62{,}50\ \text{g/mol}$$

y

$$GP = \frac{A/_W}{ni} = \frac{21150\ \text{g/mol}}{62{,}50\ \text{g/mol}} = 338$$

Tabla 5.4a Datos utilizados para calcular el peso molecular numérico medio del Problema Resuelto 5.1

| Intervalo de peso molecular (g/mol) | . Vf, medio (g/mol) | X, | |
|---|---|---|---|
| 5000-10000 | 7500 | 0,05 | 375 |
| 10000-15000 | 12500 | 0,16 | 2000 |
| 15000-20000 | 17500 | 0,22 | 3850 |
| 20000-25000 | 22500 | 0,27 | 6075 |
| 25000-30000 | 27500 | 0,20 | 5500 |
| 30000-35000 | 32500 | 0,08 | 2600 |
| 35000-40000 | 37500 | 0,02 | 750 |
| | | | Á7150 21 = " |

(c) La Tabla 5.4/? muestra los datos del peso molecular másico medio tomados de la Figura *5.3b.* Los productos H>′V/, para varios intervalos de tamaño están tabulados en la columna de la derecha. La suma de estos productos (Ecuación 5.5/?) proporciona un valor de 23200 g/mol para $M_{íF}$.

Tabla 5.4b Datos utilizados para calcular el peso molecular másico medio del Problema Resuelto 5.1

| **Tramo de peso molecular (g/mol)** | $M_¡$ **medio (g/mol)** | H',· | $w_¡M_¡$ |
|---|---|---|---|
| 5000-10000 | 7500 | 0,02 | 150 |
| 10000-15000 | 12500 | 0,10 | 1250 |
| 15000-20000 | 17500 | 0,18 | 3150 |
| 20000-25000 | 22500 | 0,29 | 6525 |
| 25000-30000 | 27500 | 0,26 | 7150 |
| 30000-35000 | 32500 | 0,13 | 4225 |
| 35000-40000 | 37500 | 0,02 | 750 |
| | | | Á723200 = .″ |

La longitud de la cadena molecular afecta a diversas características del polímero. La temperatura de fusión o la temperatura de ablandamiento, por ejemplo, se incrementan con el crecimiento del peso molecular (hasta valores de $M$ de aproximadamente 100000 g/mol). Los polímeros de cadena muy corta (con pesos moleculares del orden de 100 g/mol) son líquidos a temperatura ambiente. Para pesos moleculares de aproximadamente 1000 g/mol, son sólidos cerosos (cera de parafina) o resinas blandas. Los polímeros sólidos más interesantes como materiales son los de pesos atómicos comprendidos entre 10000 y varios millones g/mol, denominados a veces *alto polímeros.* Así, el mismo material polimérico tiene diferentes propiedades si se fabrica con distinto peso molecular. El módulo elástico y la resistencia a la tracción dependen del peso molecular (véase Capítulo 15).

## 5.6 FORMA MOLECULAR

Hasta aquí, las moléculas de los polímeros se han presentado estrictamente lineales, despreciando la disposición en zigzag del esqueleto atómico (Figura 5.1/?). Las cadenas con enlaces sencillos son capaces de girar y doblarse en tres dimensiones. Al considerar la cadena de átomos de la Figura 5.5a se aprecia que un tercer átomo se une en el cono de revolución formando un ángulo de 109° con el enlace entre los otros dos átomos. La colocación de sucesivos átomos en la cadena origina segmentos de cadenas rectas, como se indica en la Figura 5.5/?. También es posible doblar y torcer la cadena si se produce rotación de las cadenas de átomos dentro de otras posiciones, como se indica en la Figura 5.5c.[6] De este modo, una simple cadena molecular compuesta de varias cadenas atómicas puede adquirir una forma parecida a la representada esquemáticamente en la Figura 5.6, con multitud de dobleces, torceduras y pliegues. En esta figura también está indicada la distancia entre

'Para algunos polímeros, la rotación de la cadena principal de átomos de carbono se ve obstaculizada por la presencia de grupos voluminosos en cadenas atómicas próximas.

El término *conformación* se utiliza a menudo referido al esqueleto de la molécula, o la forma molecular, que se altera sólo por la rotación de la cadena atómica alrededor de enlaces sencillos.

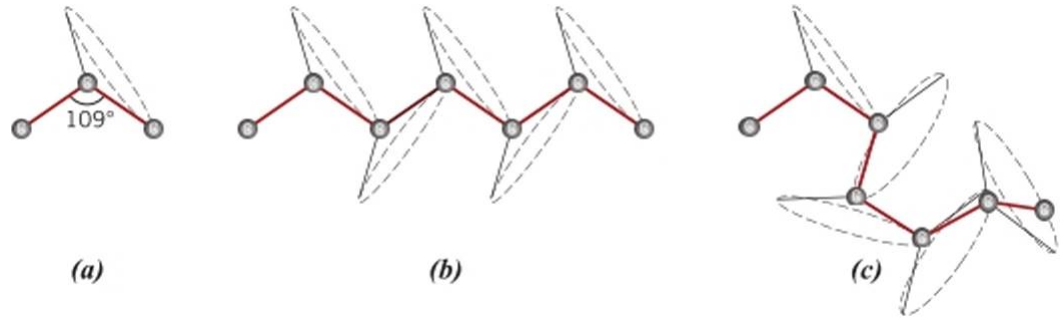



Figura 5.5 Representaciones esquemáticas de cómo la posición de los átomos de carbono en el esqueleto atómico (círculos grises) influye en la forma de las cadenas de los polímeros. En *(a)* el átomo que está más a la derecha puede hallarse en cualquier punto del círculo discontinuo y forma siempre un ángulo de 109° con los otros dos átomos. Se generan segmentos de cadena rectos y torcidos cuando los átomos del esqueleto se sitúan como en *(b)* y (c), respectivamente.

los extremos de la cadena del polímero, r. Esta distancia es mucho menor que la longitud total de la cadena.

Los polímeros consisten en un gran número de largas cadenas de moléculas que pueden doblarse, enrollarse y plegarse de modo parecido al esquema mostrado en la Figura 5.6. Este comportamiento hace que las cadenas vecinas se entremezclen y retuerzan extensamente, como si se tratara de una red de pesca muy enredada. Estas cadenas enrolladas al azar y enredadas son las responsables de varias características importantes de los polímeros, entre ellas el gran estiramiento elástico que presentan materiales como el caucho.

Algunas de las características mecánicas y térmicas de los polímeros dependen de la capacidad de los segmentos de cadenas para rotar en respuesta a un esfuerzo aplicado o a las vibraciones térmicas. La flexibilidad rotacional depende de la estructura de la unidad repetitiva y de la estructura química. Por ejemplo, la región de un segmento de cadena con doble enlace (C=C) es rotacionalmente rígida. También restringe el movimiento rotacional de las cadenas la sustitución de átomos por grupos atómicos. Por ejemplo, las moléculas de policstircno, que tienen anillos de fenilo (Tabla 5.3) son más resistentes al movimiento rotacional que las cadenas de polietilcno.

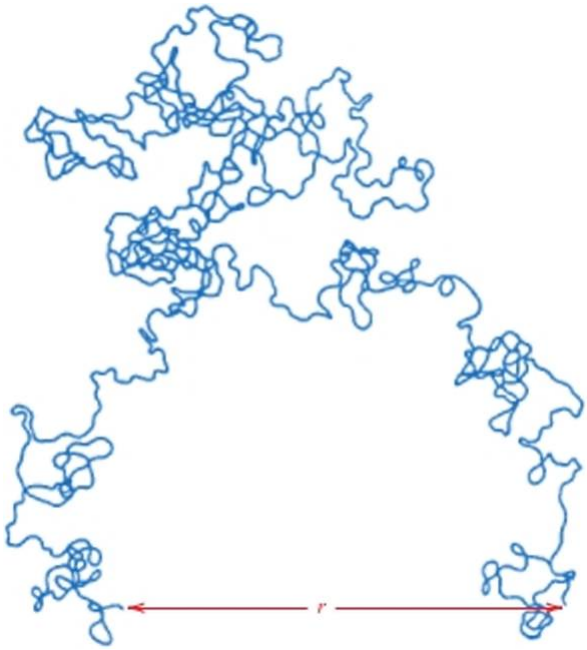



Figura 5.6 Representación esquemática de una cadena molecular de un polímero que presenta numerosos pliegues producidos por las rotaciones de los enlaces. (De L. R. G. Trebar, *Physics of Rubber Elasticity,* 2a edición. Oxford University Press. Oxford, 1958, p. 47).

## 5.7 ESTRUCTURA MOLECULAR

Las características físicas de un polímero no sólo dependen del peso molecular y de la forma, sino que también dependen de las diferencias en la estructura de las cadenas moleculares. En esta sección se discuten las estructuras moleculares lineales, ramificadas, entrecruzadas y retieuladas y varias configuraciones isoméricas.

### Polímeros lineales

polímero lineal

En un polímero lineal las unidades repetitivas se unen unas a otras formando cadenas sencillas. Estas cadenas largas son flexibles y se comportan como una masa de fideos, esquematizada en la Figura 5.7a, donde cada círculo representa una unidad repetitiva. Las cadenas de los polímeros lineales pueden unirse entre sí por enlaces Van der Waals. Polietileno, poli(cloruro de vinilo), poliestireno, poli(metacrilato de metilo), nylon y fluorocarbonos son algunos polímeros de estructura lineal.

### Polímeros ramificados

polímero ramificado

Son polímeros cuya cadena principal está conectada lateralmente con otras cadenas secundarias, como está esquematizado en la Figura *5.1b.* Se denominan polímeros ramificados y las ramas, que forman parte de la cadena molecular principal, son el resultado de las reacciones locales que ocurren durante la síntesis del polímero. La eficacia del empaquetamiento de la cadena se reduce con las ramificaciones y disminuye la densidad del polímero. Hay polímeros lineales que también pueden presentar estructuras ramificadas. Por ejemplo, el polietileno de alta densidad (HDPE, *High Density Polyethilené)* es un polímero lineal, mientras que el polietileno de baja densidad (LDPE, ¿OH′ *Density Polyethilené)* presenta una estructura ramificada con cadenas laterales cortas.

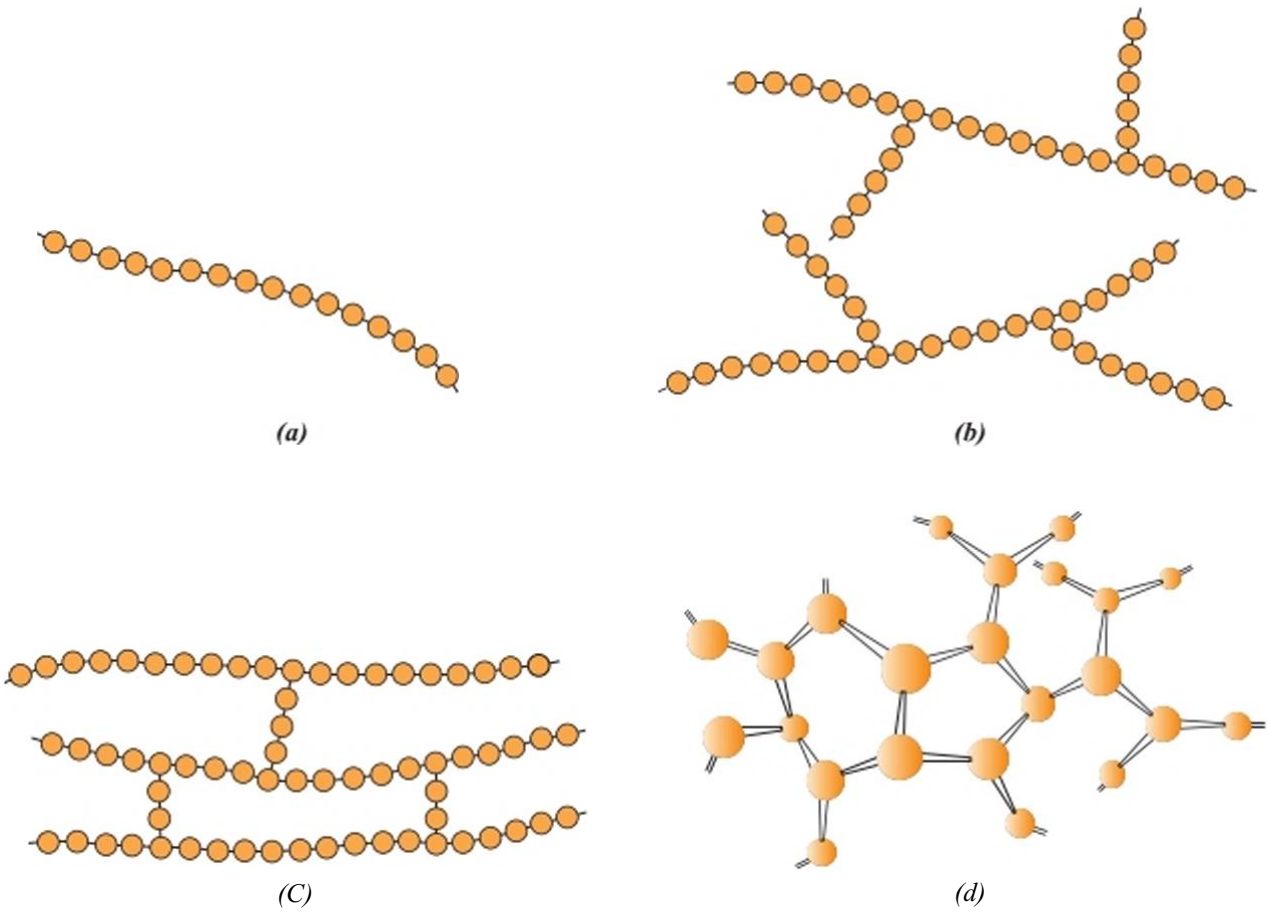



Figura 5.7 Representación esquemática de estructuras moleculares (a) lineal, (Z>) ramificada, (c) entrecruzada y *(d)* rcticulada (tridimensional). Los círculos representan unidades repetitivas.

### Polímeros entrecruzados

polímero entrecruzado

En los polímeros entrecruzados cadenas lineales adyacentes se unen transversalmente en varias posiciones mediante enlaces covalentes, como está representado en la Figura 5.7c. El entrecruzamiento se realiza durante la síntesis o por reacciones químicas irreversibles que normalmente ocurren a elevada temperatura. A menudo el entrecruzamiento va acompañado por la adición, mediante enlace covalente, de átomos o moléculas a las cadenas. Muchos de los materiales clásticos de caucho presentan estructuras entrecruzadas. En la Sección 15.9 se describe el proceso de vulcanización del caucho.

### Polímeros reticulados

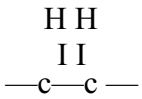
polímero reticulado

Los monómeros tri funcionales, con tres o más enlaces covalentes activos, forman redes tridimensionales reticuladas (Figura 5.7í/) y se denominan polímeros reticulados. En realidad. un polímero altamente entrecruzado se puede clasificar como polímero reticulado. Estos materiales tienen propiedades mecánicas y térmicas específicas. Las resinas, los poliurctanos y los polímeros de fcnol-fonnaldchído pertenecen a este grupo.

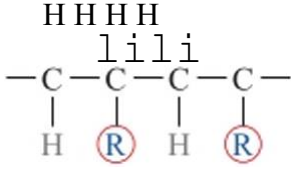
Conviene recordar que algunos polímeros no pertenecen a un solo grupo. Por ejemplo, un polímero predominantemente lineal puede tener algún número limitado de ramificaciones y de entrecruzamiento.

## 5.8 CONFIGURACIONES MOLECULARES

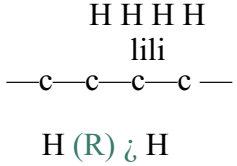
En los polímeros que tienen más de un átomo o grupo de átomos enlazados a la cadena principal, la regularidad y simetría de la disposición de este grupo repercute significativamente en las propiedades. Al considerar la unidad repetitiva



donde R representa un átomo o grupo de átomos diferente del hidrógeno (p. cj. Cl, $Cll_3$), una posible disposición es la colocación de R en los carbonos alternos:



Esta configuración se designa como cabeza-cola,[8] mientras que la otra configuración posible, cabeza-cabeza, aparece cuando los grupos R se enlazan con átomos de carbono contiguos:



En la mayoría de los polímeros predomina la configuración cabeza-cola, pues en la configuración cabeza-cabeza aparece repulsión polar entre grupos R.

También hay isomería en moléculas de polímeros de la misma composición y diferentes configuraciones atómicas (Sección 5.2). Las dos subclases isoméricas, a saber, la estercoisomcría y la isomería geométrica, son los temas a discutir en las sucesivas secciones.

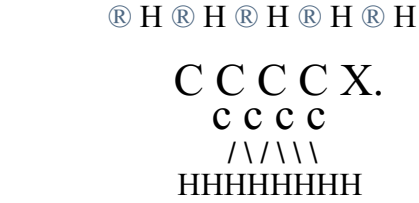
[8]El término *configuración* se utiliza referido a la disposición de las unidades a lo largo de la cadena, o la posición inalterable de los átomos por rotura y posterior formación de nuevos enlaces primarios.

## Estereoisomería

**estereoisomería**

La estereoisomería indica la situación de los átomos enlazados en el mismo orden (cabeza-cola) pero con diferente disposición espacial. En un estereoisómero, todos los grupos R están situados en el mismo lado de la cadena, distribución conocida como configuración isotáctica:

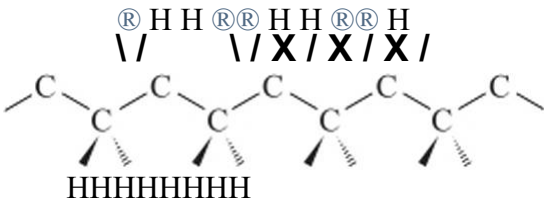
**configuración isotáctica**



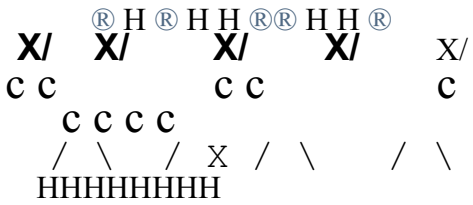
Este diagrama muestra el patrón en zigzag de los átomos de la cadena de carbono. Además, los enlaces en forma de cuña negra representan enlaces situados delante del plano de la página, y las cuñas discontinuas representan enlaces situados detrás de la página.[9]

**configuración sindiotáctica**

En la configuración sindiotáctica, los grupos R alternan las posiciones de la cadena:[10]



y una distribución aleatoria como la siguiente

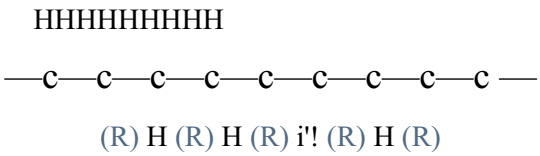


**configuración atáctica**

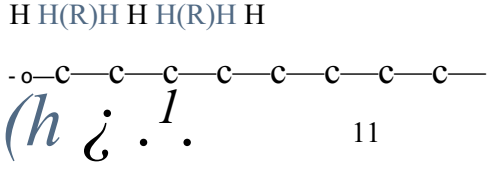
es la denominada configuración atáctica."

La conversión de un estereoisómero en otro (p. cj. de isotáctico a sindiotáctico) no es posible con una simple rotación del enlace de cadena simple. Estos enlaces primero se deshacen y, después de una rotación apropiada, se vuelven a constituir.

[9]La configuración isotáctica se representa en ocasiones con el siguiente esquema lineal y bidimensional:



"'La representación esquemática lineal y bidimensional de la configuración sindiotáctica es



11

Para la configuración atáctica el esquema lineal y bidimensional es

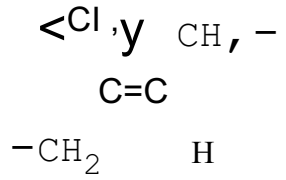
En realidad, un polímero determinado no suele presentar una sola configuración, pero la forma predominante depende del método de síntesis.

## Isomería geométrica

En las unidades repetitivas que tienen dobles enlaces entre átomos de carbono se puede presentar isomería geométrica, que son otras configuraciones posibles de la cadena. Los grupos laterales unidos a los carbonos que intervienen en el doble enlace pueden situarse en el mismo lado o en lados opuestos del doble enlace. Al considerar la unidad repetitiva del isopreno con la estructura

se aprecia que el grupo $CH_3$ y el átomo H se sitúan al mismo lado del doble enlace. Esta estructura se denomina cis y el polímero resultante es el c/s-pol i isopreno o caucho natural. El isómero alternativo,

**cis**

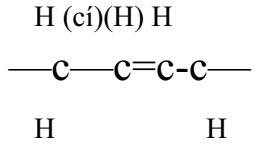


con $CH_3$ y II en lados opuestos al doble enlace, es la estructura trans.[12] El Z/w/.s-poliisopreno, a veces denominado gutapercha, tiene propiedades muy diferentes de las del caucho natural como consecuencia de la alteración de la configuración. La conversión de *trans* a *cis,* o viceversa, no es posible ya que el doble enlace es excesivamente rígido y no permite la rotación de la cadena.

**trans**

En resumen, las moléculas poliméricas se caracterizan por el tamaño, la forma y la estructura. El tamaño molecular se especifica por el peso molecular (o grado de polimerización). La forma molecular se relaciona con el grado de torsión, doblado y plegado de la cadena. La estructura molecular indica el modo de unión de las unidades estructurales entre sí. Por un lado, son posibles estructuras lineales, ramificadas, entrecruzadas y reticuladas y, por otro lado, varias configuraciones isoméricas (isotáctica, sindiotáctica, atáctica, cis y trans). Estas características moleculares se presentan en el cuadro sinóptico de la Figura 5.8. Se observa que algunos elementos estructurales no son excluyentes y por este motivo se necesita especificar la estructura molecular en función de más de un elemento. Por ejemplo, un polímero lineal también puede ser isotáctico.

La representación lineal de la cadena de m-poliisopreno es la siguiente:




mientras que la estructura lineal *trans* es

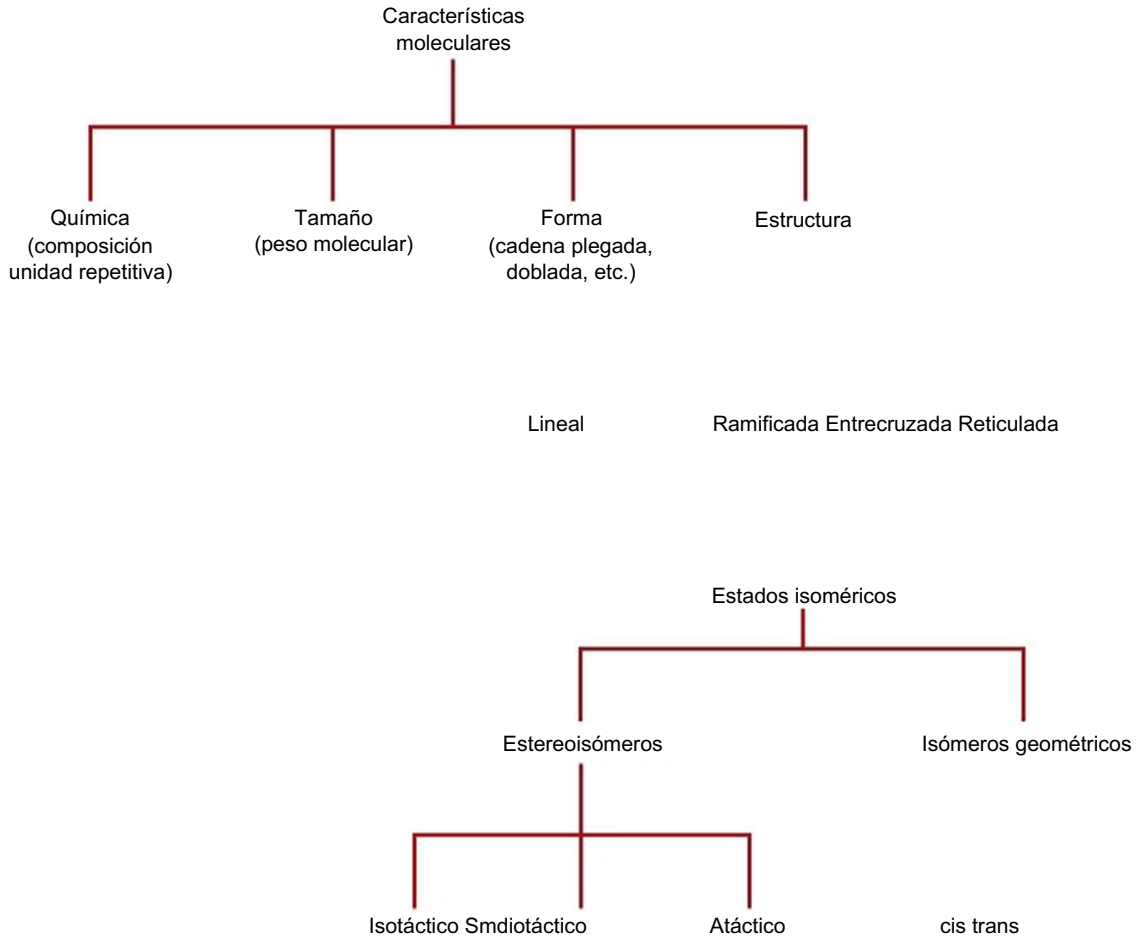



Figura 5.8 Clasificación esquemática de las características de las moléculas polimc-ricas.

***Autoevaluación 5.3*** ¿Cuál es la diferencia entre *configuración* y *conformación* en relación con las cadenas de polímero?

(Respuesta en www.reverte.com microsites■ calIister2e).

## 5.9 POLÍMEROS TERMOPLÁSTICOS Y TERMOESTABLES

polímero termoplàstico

polímero tcrmocstable

La respuesta de un polímero a la acción de fuerzas mecánicas a temperaturas elevadas depende de su estructura molecular. Una posible clasificación de los polímeros se realiza en base a su comportamiento a elevada temperatura, agrupándolos en *termoplásticos* (polímeros termoplásticos) y en *termoestables* (polímeros termoestables). Los termoplásticos se ablandan al calentarse (a veces licúan) y se endurecen al enfriarse, mediante procesos totalmente reversibles y que pueden repetirse. A nivel molecular, a medida que aumenta la temperatura los enlaces secundarios se debilitan (porque aumenta la movilidad molecular) y se facilita el movimiento relativo de las cadenas adyacentes bajo la acción de un esfuerzo. Además, los termoplásticos son relativamente blandos. Si un polímero termoplástico se calienta hasta temperatura demasiado elevada, se produce una degradación irreversible al fundirse. La mayoría de los polímeros lineales y los que tienen estructuras ramificadas con cadenas flexibles son termoplásticos. Estos materiales normalmente se fabrican con aplicación simultánea de calor y de presión (véase Sección 17.14). Ejemplos de termoplásticos son polietileno, poliestireno, poli(tereftalato de etileno) [o poli(etilen tereftalato)] y poli(cloruro de vinilo).

Los polímeros termoestables son polímeros retieulados que se endurecen durante su formación y no se ablandan al calentarse. Los polímeros retieulados tienen enlaces entrecruzados covalentes entre cadenas moleculares adyacentes. Estos enlaces dificultan los movimientos vibratorio y rotacional de las cadenas a elevadas temperaturas, por lo que no se ablandan al

calentarse. Generalmente el entrecruzamiento es extenso: del 10 al 50% de las unidades repetitivas de las cadenas están entrecruzadas. Sólo el calentamiento a temperatura excesiva causa rotura de estos enlaces entrecruzados y, por tanto, la degradación del polímero. Los polímeros tcrmocstablcs generalmente son más duros y más resistentes que los tcrmoplásticos y tienen mejor estabilidad dimensional. La mayoría de los polímeros entrecruzados y retieulados, como el caucho vulcanizado, las resinas epoxi, los polímeros fenol icos y algunas resinas de poliéster, son termoestables.

*Autoevaluación 5.4* Algunos polímeros (tales como los poliésteres) pueden ser tanto termoplásticos como tcrmocstablcs. Sugerir una razón que lo justifique.

(Respuesta en www.reverte.com microsites callister2e).

## 5.10 COPOLÍMEROS

La comunidad química y científica, dedicada a la investigación en polímeros, continuamente busca nuevos materiales que sean de síntesis fácil y de fabricación económica y que aporten propiedades adecuadas o mejor combinación de propiedades que las ofrecidas por los homopolímeros comentados. Un grupo de estos materiales es el de los copolímeros.

Un copolímero es un polímero compuesto por dos unidades repetitivas representadas por • y por · como en el esquema de la Figura 5.9. Es posible obtener diferentes tipos de secuen-

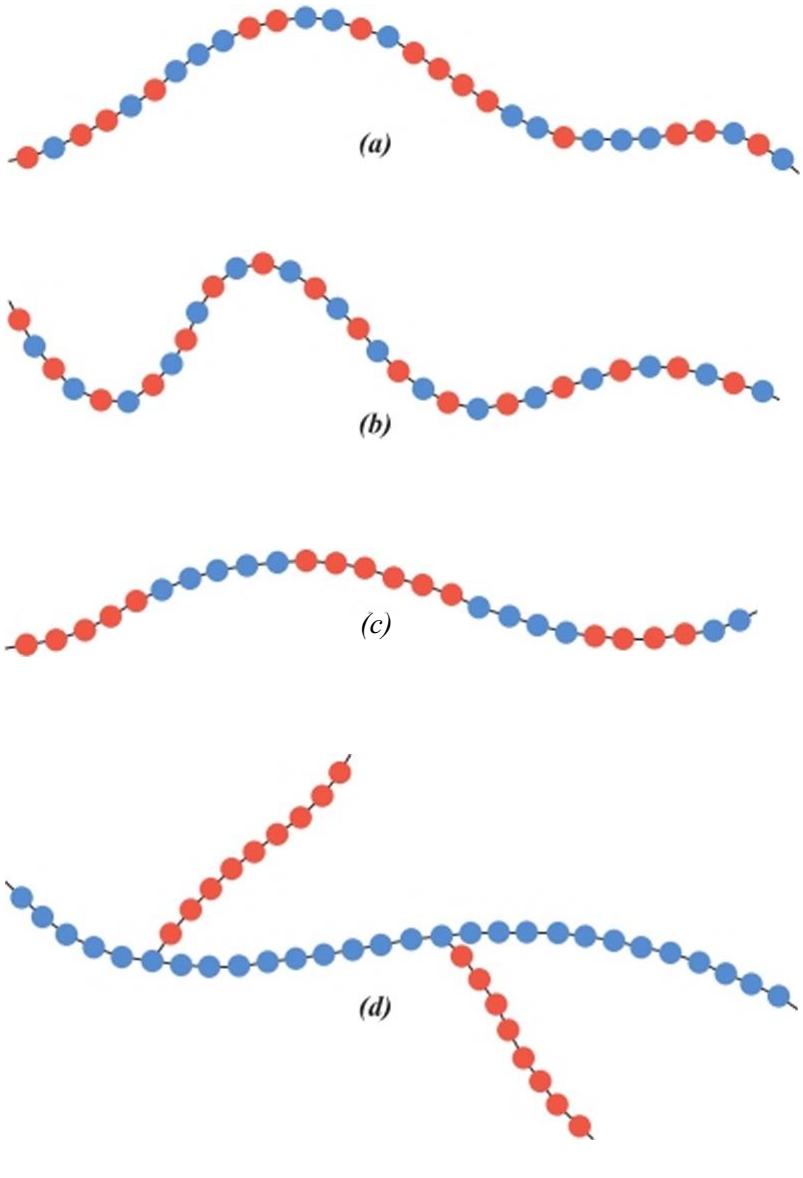



**Figura 5.9** Representaciones esquemáticas de copolímeros (a) al azar, *(h)* alternados, (c) en bloque y *(d)* de injerto. Las dos unidades repetitivas diferentes se designan con círculos azules y rojos.

cias de disposición a lo largo de la cadena según el proceso de polimerización y la fracción relativa de los componentes. Si las dos unidades repetitivas están distribuidas aleatoriamente a lo largo de la cadena, como se representa en la Figura 5.9a, se denominan copolímeros al azar. En los copolímeros alternados, como indica su nombre, las dos unidades repetitivas se van alternando en las posiciones de la cadena, como muestra la Figura 5.9/?. En los copolímeros en bloque las unidades repetitivas idénticas se unen en grupos a lo largo de la cadena (Figura 5.9c). Finalmente, en los copolímeros de injerto, la cadena principal está formada por un solo tipo de unidad repetitiva y todas las cadenas laterales están constituidas por el otro tipo (Figura *5.9d).*

copolímeros al azar

copolímeros alternados

copolímeros en bloque

copolímero de injerto

El grado de polimerización de un copolímero se determina sustituyendo el valor *m* de la Ecuación 5.6 por el valor medio obtenido de

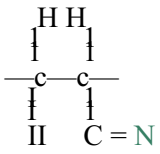
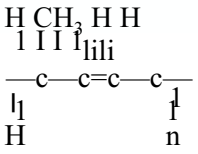
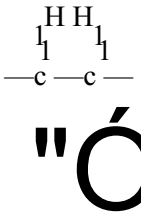
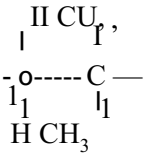
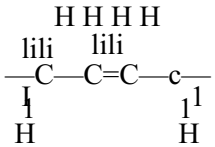
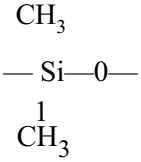
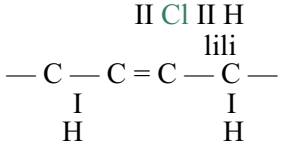
Peso molecular de la unidad repetitiva media para un copolímero

$$m = \text{'}Lfjtn_j \tag{5.7}$$

En esta expresión $f_j$ y $m_j$ son, respectivamente, la fracción molar y el peso molecular de la unidad repetitiva *j* en la cadena polimcrica.

En las síntesis de cauchos, discutidas en la Sección 15.16, se suelen utilizar copolímeros. Las unidades repetitivas empleadas en alguno de estos cauchos están anotadas en la Tabla 5.5. El caucho de butadieno-estireno (SBR) generalmente es un copolímero al azar usado para fabricar neumáticos para coches. El caucho al nitrilo (NBR) es otro copolímero al azar, compuesto de acrilonitrilo y butadieno. Es altamente clástico y resistente al hinchamicnto frente a los disolventes orgánicos, por lo que se usa para fabricar mangueras de gasolina. El poliestireno de alto impacto es un copolímero en bloque que consta de unidades alternadas de estireno y de butadieno. Los bloques de caucho de isopreno actúan retardando la propagación de grietas a través del material.

**Tabla 5.5** Estructura química de las unidades repetitivas utilizadas como copolímeros del caucho

| Nombre de la unidad repetitiva | Estructura de la unidad repetitiva | Nombre de la unidad repetitiva | Estructura de la unidad repetitiva |
|---|---|---|---|
| Acrilonitrilo |  | Isopreno |  |
| Estireno |  | Isobutileno |  |
| Butadieno |  | Dimetilsiloxano |  |
| Cloropreno |  | | |

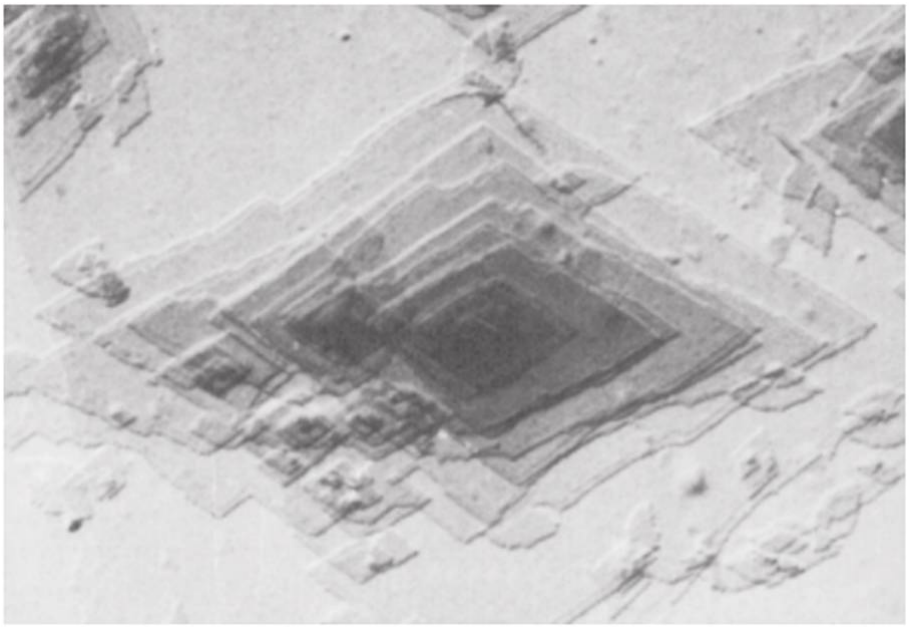



Figura 5.10 Micrografia electronica de un monocristal de polietileno. x20 000. (De A. Keller, R. H. Doremus, B. W. Roberts y D. Turnbull, Editorcs. *Growth and Perfection of Crystals.* General Electric Company y John Wiley & Sons, inc. 1958, p. 498).

## 5.11 CRISTALES POLIMÉRICOS

lanicia

Se ha propuesto que un polímero semicristalino consta de pequeñas regiones cristalinas (lanicias) con cadenas de polímeros alineadas, embebidas en una matriz amorfa compuesta de moléculas orientadas al azar. La estructura de las regiones cristalinas se deduce examinando simples cristales de polímeros, que pueden crecer a partir de disoluciones diluidas. Estos cristales se forman regularmente como delgadas placas (!amelas) de aproximadamente 10 o 20 nm de grosor y del orden de 10 pm de longitud. Frecuentemente estas láminas tienen una textura de multicapa, como muestra la micrografía de un monocristal de polietileno, obtenida mediante microscopía electrónica, de la Figura 5.10. Cada laminilla está formada por cadenas

modelo de cadenas plegadas

Auc sc Plegan u"a Y otra vcz sobre sí mismas; los dobleces de las cadenas se encuentran en la cara de las laminillas. Esta estructura, denominada modelo de cadenas plegadas, se ilustra en la Figura 5.11. Cada !amela contiene un número determinado de moléculas y la longitud media de las cadenas suele ser muy superior al grosor de la !amela.

esferulita

La mayoría de los polímeros que cristalizan a partir de un líquido son semicristalinos y tienen estructuras de esferulitas. Como su nombre indica, cada esferulita crece en forma de esfera, como las que sc encuentran en el caucho natural, y que sc muestran en la fotografía del microscopio electrónico de transmisión al margen de la página siguiente [y la figura (¿/) al principio del capítulo]. La esferulita consiste en un agregado de !amelas de aproximadamente 10 nm de espesor que parten del centro de nucleación. En esta micrografía elec-

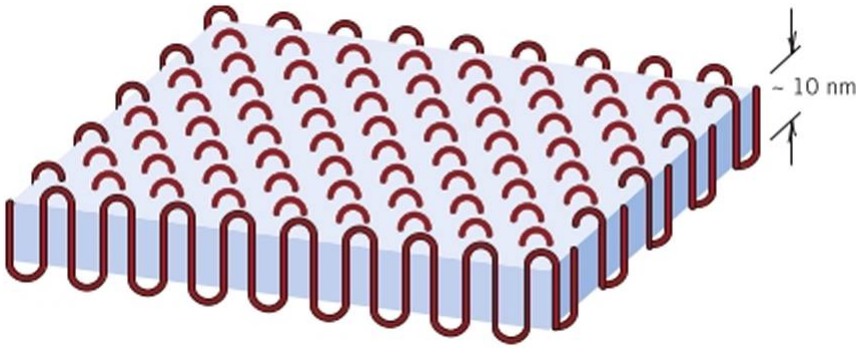
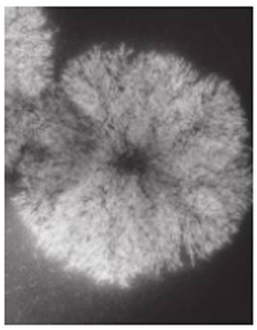



Figura 5.11 Distribución de cadenas plegadas para una estructura lamelar.



La micrografia de transmisión electrónica muestra la estructura de csfcrulitas en una muestra de caucho natural. (Foto cedida por P. J. Phillips, publicada en R. Bartnikas y R. M. Eichom, *Engineering Dielectrics.* Vol. 11 A. *Electrical Properties of Solid Insulating Materials: Molecular Structure and Electrical Behavior.* 1983 Race Street. Philadelphia. PA. Reproducción autorizada).

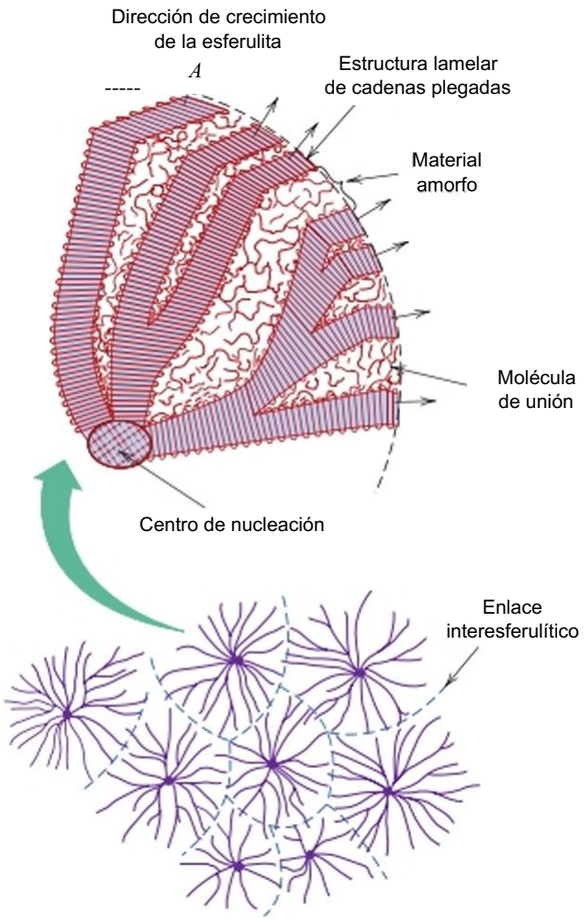
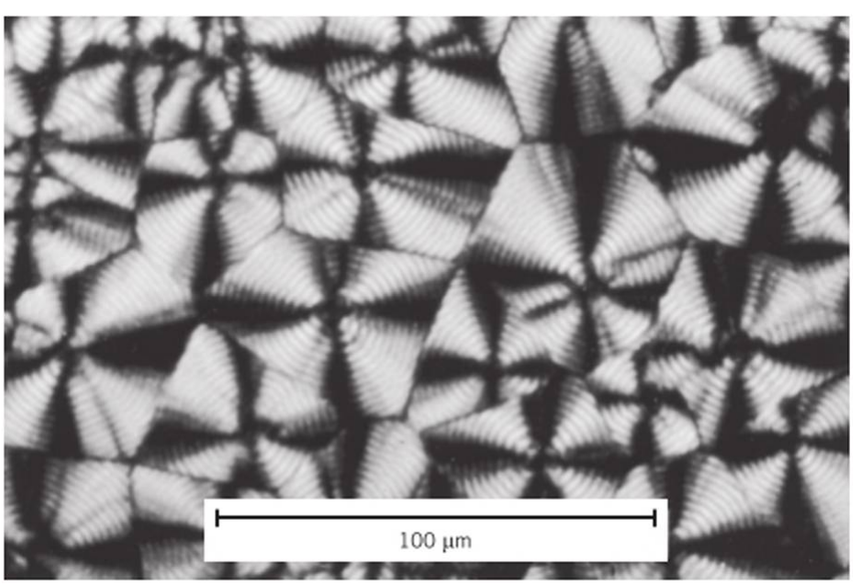



Figura 5.12 Representación esquemática de la estructura detallada de una esferulita.

trónica las láminas aparecen como líneas blancas. La estructura detallada de la esferulita está esquematizada en la Figura 5.12, donde se aprecia que las regiones lamelares están separadas por material amorfo. Las moléculas de unión conectan las !amelas contiguas a través de regiones amorfas.

A medida que la cristalización de las csfcrulitas se completa, los extremos de las esferas adyacentes se tocan y forman límites más o menos planos, como se indica la Figura 5.13, que corresponde a una micrografia del polietileno utilizando luz polarizada. Dentro de cada esferulita aparece una característica cruz de Malta.

Figura 5.13 Fotomicrografía de transmisión (con luz polarizada) mostrando la estructura csfcrulitica del polietileno. Entre las dos esfera litas adyacentes se forman límites de grano lineales y dentro de cada esferulita aparece una cruz de Malta. *525.




Cortesía de F. P. Price, General Electric Company

Las bandas o anillos en la imagen de las esferulitas son el resultado de la torsión de las !amelas, como es el caso del caucho natural.

Las esferulitas de los polímeros equivalen a los granos de los metales pol ¡cristalinos y de las cerámicas. Sin embargo, cada esferulita está formada por regiones lamelares cristalinas y por regiones amorfas. Policticno, polipropileno, cloruro de polivinilo, politctrafluoroctilcno y nylon tienen estructura esferulítica al cristalizar a partir de un liquido.

## RESUMEN

**Moléculas poliméricas**

- La mayoría de los materiales poliméricos están compuestos de cadenas muy largas de átomos de carbono enlazados con grupos laterales de varios átomos (0, Cl, etc.) o grupos orgánicos tales como metilo, etilo o fcnilo.
- Estas macromoléculas están formadas por unidades repetitivas, entidades estructurales muy pequeñas, que se repiten a lo largo de la cadena.

**La química de moléculas poliméricas**

- En la Tabla 5.3 se muestran las unidades repetitivas de polímeros químicamente sencillos: polictilcno, politctrafluoroctilcno, poli(cloruro de vinilo), polipropileno, etc.
- Un *homopolimero* tiene todas las unidades repetitivas del mismo tipo. Las cadenas de los copol¡meros se componen de dos o más clases de unidades repetitivas.
- Las unidades repetitivas se clasificas según el número de enlaces activos (es decir, su funcionalidad):
  - Los monómeros bifuncionalcs tienen dos enlaces activos y forman esqueletos de estructura bidimensional.
  - Los monómeros trifuncionales tienen tres enlaces activos y forman estructuras reticuladas en tres dimensiones.

**Peso molecular**

- El peso molecular de los *altos polímeros* puede superar el millón. No todas las moléculas son del mismo tamaño, por lo que se determina una distribución de pesos moleculares.
- El peso molecular se expresa habitualmente en función de los valores numérico y másico medios. Los valores de estos parámetros se obtienen empleando las Ecuaciones 5.5cz y 5.5/?, respectivamente.
- La longitud de la cadena también se puede especificar mediante el grado de polimerización, que indica el número medio de unidades repetitivas en la molécula (Ecuación 5.6).

**Forma molecular**

- El enmarañamiento molecular se produce al torcer, doblar o plegar las cadenas como consecuencia de las rotaciones de los enlaces de la cadena.
- La flexibilidad rotacional decrece en presencia de dobles enlaces en la cadena y de grupos laterales voluminosos en la unidad repetitiva.

**Estructura molecular**

- Existen cuatro estructuras moleculares: lineal (Figura 5.7¿z), ramificada (Figura 5.7/?), entrecruzada (Figura 5.7c) y retieulada (Figura 5.7J).

**Configuraciones moleculares**

- En las unidades repetitivas con más de un átomo o grupo de átomos unidos a la cadena principal:
  - Son posibles las configuraciones cabeza-cabeza y cabeza-cola.
  - Diferencias en la disposición espacial de estos átomos o grupos de átomos conducen a los estereoisómeros isotáctico, sindiotáctico y atáctico.
- Cuando una unidad repetitiva tiene dobles enlaces pueden aparecer isómeros cis y trans.

Polímeros termoplásticos y termoestables

- En cuanto al comportamiento a temperaturas elevadas, los polímeros se clasifican en termoplásticos o termoestables.

  Los polímeros *termoplásticos* tienen estructuras lineales y ramificadas; se ablandan cuando se calientan y se endurecen cuando se enfrían.

  Por el contrario, los polímeros *termoestables,* una vez que se endurecen, no se ablandan con el calentamiento; sus estructuras son entrecruzadas y reticuladas.

Copolímeros · Los tipos de copolímcros son: al azar (Figura 5.9a), alternados (Figura 5.9/?), en bloque (Figura 5.9c) y de injerto (Figura 5.9rZ).

- Las unidades repetitivas empleadas en materiales de caucho polimérico se presentan en la Tabla 5.5.

Cristales poliméricos · Las regiones cristalinas (!amelas) tienen una estructura de cadena plegada (Figura 5.11) Las cadenas dentro de la !amela están alineadas y dobladas hacia atrás y adelante sobre sí mismas, con pliegues localizados en la superficie de la !amela.

- Muchos polímeros semicristalinos forman esferulitas, que consisten en una colección de !amelas dispuestas radialmcntc desde el centro.

## Términos y conceptos importantes

Bi funcional
Cis (estructura)
Configuración atáctica
Configuración isotáctica
Configuración sindiotáctica
Copolímero
Copolímeros al azar
Copolímeros alternados
Copolímeros de injerto
Copolímeros en bloque
Esferal i ta
Estereoi somería
Funcionalidad
Grado de polimerización
Homopo limero
Insaturado
Isomería
Lamela
Macromolécula
Modelo de cadenas plegadas
Monómcro
Polímero
Polímero entrecruzado
Polímero lineal
Polímero ramificado
Polímero retieulado
Polímero termoestable
Polímero termoplàstico
Saturado
Trans (estructura)
Trifuncional
Unidad repetitiva

## REFERENCIAS


Brazel, C. S. y S. L. Rosen, *Fundamental Principles of Polymeric Materials,* 3rd edition, Wiley, Hoboken, NJ, 2012.

Carrahcr, C. E., Jr., *Seymour/Carraher s Polymer Chemistry,* Sth edition, CRC Press, Boca Raton, FL, 2010.

Cowie, J. M. G. y V. Arrighi, *Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials,* 3rd edition, CRC Press, Boca Raton, FL, 2007.

*Engineered Materials Handbook,* Vol. 2, *Engineering Plastics,* ASM International, Materials Park. OH, 1988.

McCrum, N. G., C. P. Buckley y C. B. Bucknall, *Principles of Polymer Engineering,* 2nd edition, Oxford University Press. Oxford. 1997. Chapters 0-6.

Painter, P. C. y M. M. Coleman, *Fundamentals of Polymer Science: An Introductory Text,* 2nd edition, CRC Press. Boca Raton, FL, 1997.

Rodríguez, F., C. Cohen, C. K. Ober y L. Archer, *Principles of Polymer Systems,* 5th edition, Taylor & Francis, New-York, 2003′. ’

Sperling, L. IL. *Introduction to Physical Polymer Science,* 4th edition, Wiley, Hoboken, NJ, 2006.

Young, R. J. y P. Lovell, *Introduction to Polymers,* 3rd edition, CRC Press, Boca Raton, FL, 2011.

## CUESTIONES Y PROBLEMAS

### *Moléculas de hidrocarburos y de polímeros*
### *La química de moléculas poliméricas*

**5.1** Esquematizar las unidades repetitivas de los siguientes polímeros: (a) policlorotrifluoroctilcno y (b) poli(vinil alcohol) [o poli(alcohol de vinilo)].

### *Peso molecular*

**5.2** Calcular los pesos moleculares de la unidad repetitiva de los siguientes polímeros: (a) poli(cloruro de vinilo), (b) poli(ctilcn tercftalato), (c) policarbonato y (d) poli( vinil alcohol).

**5.3** El peso molecular numérico medio de un polipropileno es de I 000000 g/mol. Calcular el grado de polimerización.

**5.4 (a)** Calcular el peso molecular de la unidad repetitiva del poliestireno. (b) Calcular el peso molecular numérico medio de un poliestireno con un grado de polimerización de 26000.

**5.5** La siguiente tabla cita el peso molecular del polipropileno. Calcular (a) el peso molecular numérico medio, (b) el peso molecular músico medio y (c) el grado de polimerización.

| **Intervalo de peso molecular (g/mol)** | $x_i$ | H■,· |
|---|---|---|
| 8000-16000 | 0,05 | 0,02 |
| 16000 24000 | 0,16 | 0,10 |
| 24000 32000 | 0,24 | 0,20 |
| 32000 40000 | 0,28 | 0,30 |
| 40000 48000 | 0,20 | 0,27 |
| 48000 56000 | 0,07 | 0,11 |

**5.6** Se tabulan los pesos moleculares de algunos polímeros. Calcular (a) el peso molecular numérico medio y (b) el peso molecular músico medio, (c) Si se sabe que el grado de polimerización es 750, ¿a qué polímero de los listados en Tabla 5.3 corresponde? ¿Por qué?

| **Intervalo de peso molecular (g/mol)** | X, | κ'j |
|---|---|---|
| 15000-30000 | 0.04 | 0,01 |
| 30000-45000 | 0,07 | 0,04 |
| 45000-60000 | 0,16 | 0,11 |
| 60000-75000 | 0,26 | 0,24 |
| 75000-90000 | 0.24 | 0,27 |
| 90000-105000 | 0,12 | 0,16 |
| 105000-120000 | 0.08 | 0,12 |
| 120000-135000 | 0.03 | 0,05 |

**5.7** ¿Es posible que un poli(mctacrilato de metilo) homopolímcro tenga un grado de polimerización de 530? ¿Por qué sí o por qué no?

| **Intervalo de peso molecular (g/mol)** | >»'/ | $x_i$ |
|---|---|---|
| 8000-20000 | 0,02 | 0,05 |
| 20000-32000 | 0,08 | 0,15 |
| 32000-44000 | 0,17 | 0,21 |
| 44000-56000 | 0,29 | 0,28 |
| 56000-68000 | 0,23 | 0,18 |
| 68000-80000 | 0,16 | 0,10 |
| 80000-92000 | 0,05 | 0,03 |

**5.8** El polietileno de alta densidad se clora induciendo la sustitución de átomos de hidrógeno por átomos de cloro.

(a) Determinar la concentración de C1 (en % en peso) que se debe añadir para que la sustitución alcance el 8% de los átomos de hidrógeno originales.

**(b)** ¿En qué difiere la cloración del polietileno de la del poli(cloruro de vinilo)?

### *Forma molecular*

**5.9** En una molécula de polímero lineal que gira libremente, la longitud total $L$ de la cadena depende de la longitud del enlace $d$ entre átomos de la cadena, del número total de enlaces en la molécula $N$ y del ángulo $0$ entre átomos de la cadena. Es decir:

$$L = Nd \text{ sen}(^) \quad (5.8)$$

Además, la distancia media cabeza-cola $r$ (Figura 5.6) de una serie de moléculas poliméricas es igual a

$$r = d\tilde{N}\tilde{N} \quad (5.9)$$

Un politetrafluoretileno lineal tiene un peso molecular numérico medio de 300000 g/mol; calcular los valores medios de $L$ y r para este material.

**5.10** Usando las definiciones de longitud total de la cadena molecular $L$ (Ecuación 5.8) y distancia media cabeza-cola $r$ (ecuación 15.12) determinar para el polietileno:

**(a)** el peso molecular numérico medio para $L$ = 2600 nm y

**(b)** el peso molecular numérico medio para $r$ = 30 nm.

### *Configuración molecular*

**5.11** Dibujar porciones de la molécula de poliestireno lineal que son: (a) sindiotáctico, (b) atáctico y (c) isotáctico. Utilizar los esquemas bidimensionales de las notas al pie de página 9, 10 y 11 de este capítulo.

**5.12** Esquematizar las estructuras cis y trans para **(a)** butadieno y (b) eloropreno. Utilizar los esquemas bidimensionales de la nota al pie de página 12 de este capítulo.

### *Polímeros termoplásticos y termoestables*

**5.13** Comparar los polímeros termoplásticos y termoestables (a) en función de las características mecánicas en sobrecalentamiento y (b) en función de las posibles estructuras moleculares.

**5.14** **(a)** ¿Es posible triturar y reutilizar el fcnol-formaldehído? ¿Por qué sí o por qué no?

**(b)** ¿Es posible triturar y rcutilizar el polipropileno? ¿Por qué sí o por qué no?

### *Copolímeros*

**5.15** Esquematizar la estructura de la unidad repetitiva de cada uno de los siguientes copolímeros alternados: (a) poli(butadieno-cloropreno), **(b)** poli(estireno-metacrilato de metilo) y **(c)** poli(acrilonitrilo-cloruro de vinilo).

**5.16** El peso molecular numérico medio del copolímcro alterno poli(cstircno-butadicno) es 1 350000 g/mol. Determinar el número medio de unidades repetitivas de estireno y de butadieno por molécula.

**5.17** Calcular el peso molecular numérico medio de un copolímero al azar de caucho nitrilo [copolímero poli(acrilonitrilo-butadieno)] cuya fracción de unidades repetitivas del butadieno es 0,30. Suponer que esta concentración corresponde a un grado de polimerización de 2500.

**5.18** Se sabe que un copolímero alterno tiene un peso molecular numérico medio de 250000 g/mol y un grado de polimerización numérico medio de 350. Si una unidad repetitiva es el etileno ¿cuál es la otra unidad repetitiva: etileno, propilcno, tetrafluoretileno o cloruro de vinilo? ¿Por qué?

**5.19** **(a)** Determinar la relación entre unidades repetitivas de butadieno y de acrilonitrilo en un copolímero que tiene un peso molecular másico medio de 350000 g/mol y un grado de polimerización másico medio de 4500.

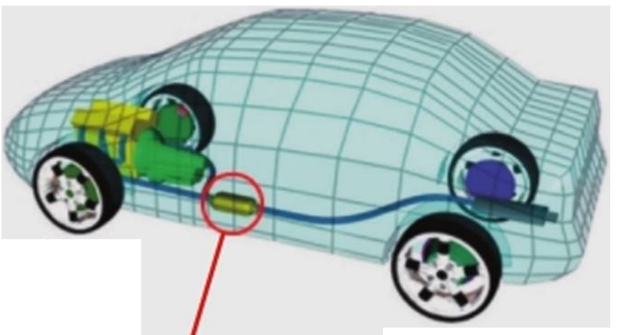
**(b)** De las siguientes posibilidades: al azar, alterno, en bloque o de injerto, ¿de qué tipo o tipos de copolímeros será éste? ¿Por qué?

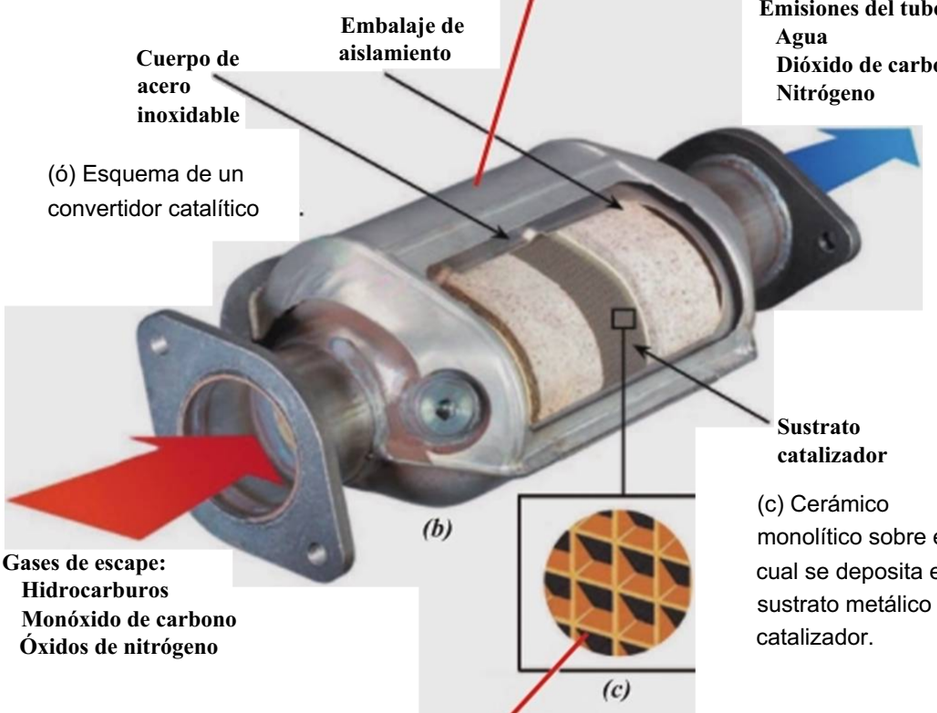
**5.20** Copolímeros entrecruzados consistentes en 60% en peso de etileno y 40% en peso de propileno pueden tener propiedades similares a las del caucho natural. En un copolímero de esta composición, determinar la fracción de ambos tipos de unidades repetitivas.

**5.21** Un copolímero al azar de poli(isobutilcno-isopreno) tiene un peso molecular másico medio de 200000 g/mol y un grado de polimerización de 3000. Calcular la fracción de unidades repetitivas de isobutileno y de isopreno en este copolímero.

# capítulo 6 Imperfecciones en sólidos

(a) Diagrama esquemático que muestra la ubicación del convertidor catalítico en el sistema de escape de un automóvil.

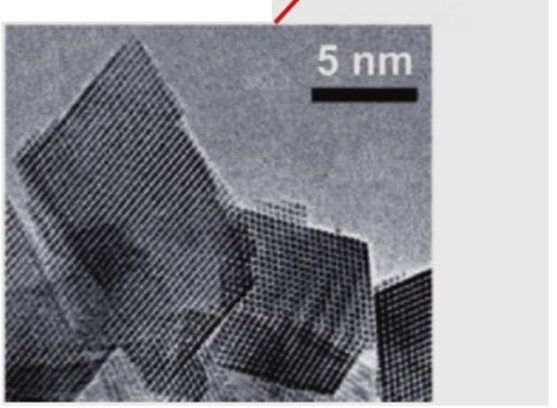





(ó) Esquema de un convertidor catalítico




(c) Cerámico monolítico sobre el cual se deposita el sustrato metálico catalizador.




(d) Micrografia electrónica de transmisión de alta resolución que muestra los defectos superficiales en los monocristales de un material utilizado en convertidores catalíticos.

[Figura (a) de W. J. Stark, L. Madler, M. Maciejewski, S. E. Pratsinis y A. Baiker, "Flame-Synthesis of Nanocrystalline Ceria/Zirconia: Effect of Carrier Liquid," *Chem. Comm.,* 588-589 (2003). Reproducción autorizada por The Royal Society of Chemistry.]

racias a los defectos atómicos es posible reducir las emisiones de gases contaminantes procedentes de los actuales motores de automóviles. Un convertidor catalítico es un dispositivo que reduce los contaminantes y se instala en el sistema de escape de los automóviles. Las moléculas de los gases contaminantes se adhieren a los defectos de la superficie de materiales metálicos cristalinos del convertidor catalítico, y durante ese período de contacto, esas moléculas experimentan reacciones químicas que las convierten en otras sustancias no contaminantes o menos contaminantes. En el apartado de Contenidos Innovadores de la Sección 6.8 se proporciona una descripción detallada de este proceso.

## ¿POR QUE ESTUDIAR *Imperfecciones en sólidos?*

Las propiedades de algunos materiales están profundamente influenciadas por la presencia de imperfecciones. En consecuencia, es importante tener un conocimiento de los tipos de imperfecciones que existen y de cómo afectan al comportamiento de los materiales. Por ejemplo, las propiedades mecánicas de los metales puros experimentan alteraciones significativas cuando éstos se alean (es decir, cuando se añaden átomos de impurezas). Por ejemplo, el latón (70% de cobre/30% de zinc en peso) es mucho más duro y fuerte que el cobre puro (Sección 9.9).

Asimismo, los dispositivos microelectrónicos de circuitos integrados que se encuentran en ordenadores, calculadoras y diversos electrodomésticos, deben su comportamiento a concentraciones muy controladas de impurezas específicas que se incorporan en pequeñas regiones, generando zonas localizadas de materiales semiconductores (Secciones 19.11 y 19.15).

### Objetivos de aprendizaje

Después de estudiar este capítulo se debería poder hacer lo siguiente:

1. Describir los defectos cristalinos de vacante y autointersticial.
2. Calcular el número de vacantes en equilibrio en un material a una temperatura determinada, conocidas las constantes relevantes.
3. Nombrar y describir ocho defectos puntuales iónicos diferentes que se encuentran en compuestos cerámicos (incluyendo defectos Schottky y Frenkel).
4. Nombrar los dos tipos de soluciones sólidas, haciendo una breve definición escrita o esquema de cada uno.
5. Nombrar y describir ocho defectos puntuales iónicos diferentes que se encuentran en materiales metálicos.
6. Conociendo las masas y pesos atómicos de dos o más elementos en una aleación de metal, calcular el porcentaje en peso y el porcentaje atómico para cada elemento.
7. Para las dislocaciones de borde, las helicoidales y las mixtas:
   (a) describir y hacer un dibujo de cada tipo de dislocación,
   (b) señalar la ubicación de la línea de dislocación en cada caso y
   (c) indicar la dirección en la que se extiende la línea de dislocación.
8. Describir la estructura atómica en la vecindad de (a) un límite de grano y (b) un límite de macla.

## 6.1 INTRODUCCIÓN

imperfección

Hasta aquí se ha supuesto tácitamente que a escala atómica existe un orden perfecto en todos los materiales cristalinos. Sin embargo, el sólido ideal no existe: todos los materiales tienen un gran número de defectos o imperfecciones y, de hecho, muchas de las propiedades de los materiales son profundamente sensibles a las desviaciones de la perfección cristalina. El efecto de estas irregularidades no siempre es negativo y, a menudo, algunas de las características de los materiales lo son gracias a la introducción controlada de defectos, como se detalla en los capítulos siguientes.

Un *defecto cristalino* se refiere a una irregularidad de la red para la que una o más de sus dimensiones son del orden de un diámetro atómico. La clasificación de las imperfecciones cristalinas normalmente se hace según la geometría o las dimensiones del defecto. En

defecto puntual

este capítulo se tratan varias imperfecciones diferentes, incluyendo los defectos puntuales (asociados a una o dos posiciones atómicas), los defectos lineales (o unidimensionales) y los defectos interfaciales o de límite de grano, que son bidimcnsionalcs. También se comentarán las impurezas en sólidos, ya que pueden existir átomos de impurezas como defectos puntuales. Finalmente, se describen brevemente las técnicas de observación microscópica de los defectos y la estructura de los materiales.

# Defectos puntuales

## 6.2 DEFECTOS PUNTUALES EN LOS METALES

vacante

El más simple de los defectos puntuales es la vacante, o vacante de red, que hace referencia a una posición ocupada por un átomo, aquí ausente (Figura 6.1). Todos los sólidos cristalinos contienen vacantes y, de hecho, no es posible crear un material cristalino libre de

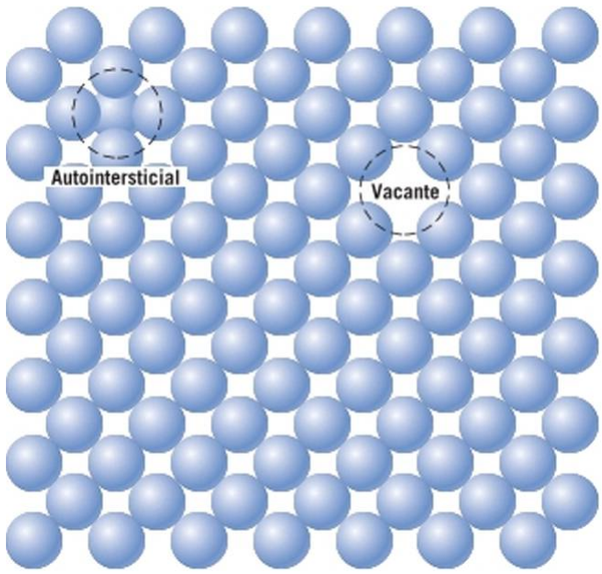



Figura 6.1 Representación bidimensional de una vacante y un defecto autointcrsticial. (Adaptado de W. G. Moffatt, G. W. Pearsall y J. Wulff, *Structure and Properties of Materials,* Vol. 1, *Structure,* p. 77. Copyright © 1964 por John Wiley & Sons, New York. NY. Reproducción autorizada por Wiley & Sons, Inc.)

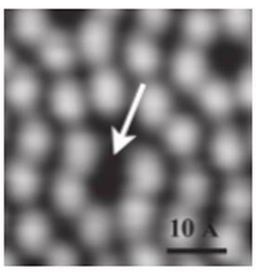



Imagen de Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) que muestra una vacante en un plano de la superficie de tipo (111) para el silicio. Aproximadamente x7 000000. (Micrografia cortesía de D. I iuang, Stanford University).

estos defectos. La necesidad de la existencia de vacantes se explica mediante los principios de la termodinámica: básicamente, la presencia de vacantes aumenta la entropía (es decir, la aleatoriedad) del cristal.

El número de vacantes en equilibrio $N_v$ para una cantidad determinada de material (generalmente por metro cúbico), depende y aumenta con la temperatura según

Relación del número de vacantes en equilibrio con la temperatura

$$N, = \text{;Vexp^- —} \qquad (6.1)$$

En esta expresión, $N$ es el número total de lugares atómicos (generalmente por metro cúbico), $Q_v$ es la energía necesaria para la formación de una vacante (J/mol o cV/átomo), $T$ es la temperatura absoluta en kelvin[1] y A⁻ es la constante de Boltzmann. El valor de A es 1,38 x 10 $^{23}$J/átomo K, o 8,62 x 10 $^{5}$-eV/átomo K, dependiendo de las unidades de $Q_v$.[2] Por tanto, el número de vacantes aumenta exponencialmente con la temperatura, es decir, tal como $T$ aumenta en la Ecuación 6.1, también lo hace el termino exp(-&/A7). Para la mayoría de los metales, la fracción de vacantes *NfN* justo por debajo de la temperatura de fusión es del orden de 10 $^{4}$, es decir, una de cada 10000 posiciones de la red está vacía. Como se indica en las discusiones siguientes, otros parámetros del material tienen una relación exponencial con la temperatura, similar a la que se recoge en la Ecuación 6.1.

constante de Boltzmann

autointersticial

Un defecto autointersticial se forma cuando un átomo del cristal se coloca en un *lugar intersticial* de la red, que es un pequeño espacio vacío que ordinariamente no está ocupado. Este tipo de defecto también está representado en la Figura 6.1. En los metales, un defecto autointersticial introduce distorsiones en la red relativamente grandes, porque el átomo es sustancialmente mayor que la posición intersticial en la que se sitúa. En consecuencia, la formación de este defecto no es muy probable, y existe en concentraciones muy pequeñas que son significativamente inferiores a las de vacantes.

[1]Temperatura absoluta en kelvin (K) es igual a °C + 273.

[2]La constante de Boltzmann por mol de átomos de gas se convierte en la constante *R*. En ese caso, *R* = 8,31 J/mol K.

## PROBLEMA RESUELTO 6.1

### Cálculo del número de vacantes a una temperatura especificada

Calcular el número de vacantes en equilibrio por metro cúbico para el cobre a 1000°C. La energía para la formación de vacantes es de 0,9 eV/átomo, y el peso y la densidad (a 1000°C) para el cobre atómico son 63,5 g/mol y 8,4 g/cm\ respectivamente.

*Solución*

Este problema puede resolverse con la Ecuación 6.1, aunque primero es necesario determinar el valor de $N$ (lugares atómicos por metro cúbico para el cobre), a partir de su peso atómico, /í$_{Cu}$, su densidad $p$ y el número de Avogadro A\, según

Número de átomos por unidad de volumen de un metal

$$= -T\sim \quad (6.2)$$
$$\text{^Cu}$$

$$\frac{(6{,}022 \times I()^{23}\ \text{átomos/mol})(8{,}4\ \text{g/cm}^3)(l()^6\text{cm}^3/\text{m}^3)}{63{,}5\ \text{g/mol}}$$

$$= 8{,}0 \times 10^{28}\ \text{átomos/m}^3$$

Por tanto, el número de vacantes a 1000 °C (1273 K) es igual a

$$= N \exp \left( \frac{0v\backslash}{ÄT/} \right)$$

$$= (8{,}0 \times 10^{2*}\ \text{átomos/m}^3) \exp \left( \frac{/\ (0\ 9\ \text{eV})}{\backslash\ (8{,}62 \times IO^{5-}\text{eV/K})(1273\ \text{K})} \right)$$

$$= 2{,}2 \times 10^{25}\ \text{vacantes/m}^3$$

## 6.3 DEFECTOS PUNTUALES EN CERÁMICOS

### Defectos puntuales atómicos

En los compuestos cerámicos pueden existir defectos atómicos que involucran a átomos de disolvente. Igual que con los metales, son posibles tanto las vacantes como los defectos intersticiales; sin embargo, puesto que los materiales cerámicos contienen iones de al menos dos tipos, pueden producirse defectos con cada tipo de iones. Por ejemplo, en NaCI, pueden existir vacantes y defectos intersticiales de Na y de Cl. Es altamente improbable que haya concentraciones aprcciablcs de aniones intersticiales, porque cl anión es relativamente grande, y para que encaje en una posición intersticial pequeña se tienen que originar deformaciones importantes en los átomos vecinos. Vacantes aniónieas y catiónicas, así como un catión intersticial, se representan en la Figura 6.2.

estructura de defectos

La expresión estructura de defectos se utiliza a menudo para designar los tipos y concentraciones de defectos atómicos en cerámicos. Puesto que los átomos existen como estructuras cargadas, al considerar la estructura de defectos se han de cumplir las condiciones de electroneutralidad, que es el estado que existe cuando hay un número igual de cargas positivas y negativas en una estructura iónica. Como consecuencia, los defectos en los cerámicos no se producen de manera aislada. Hay un defecto que implica una vacante catiónica y un par de cationes intersticiales, y se llama defecto Frenkel (Figura 6.3). Se podría considerar que se forma cuando un catión abandona su posición de la red y se mueve a una posición intersticial. No hay cambio en la carga, porque se mantiene la misma carga positiva del catión aunque en una posición intersticial.

electroneutralidad

defecto Frenkel

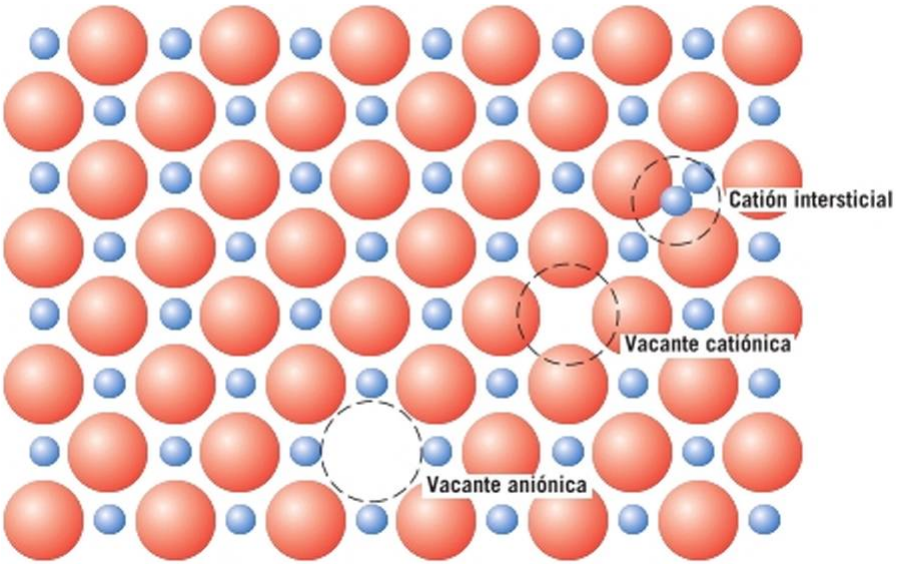



Figura 6.2 Representaciones esquemáticas de cationes y aniones vacantes y de un catión intersticial. (De W. G. Moffatt. G. W. Pearsall y J. Wulff, *Structure and Properties of Materials,* Vol. I, *Structure,* p. 78. Copyright © 1964 por John Wiley & Sons, New York. Reproducción autorizada por John Wiley & Sons, Inc.)

defecto Schottky

Otro tipo de defecto habitual en materiales AX es la pareja vacante aniónica y vacante catiónica conocida como defecto Schottky, también esquematizada en la Figura 6.3. Este defecto implica la eliminación de un catión y de un anión del interior del cristal que se colocan, los dos, en una superficie externa. Dado que la magnitud de la carga negativa en el catión es igual a la magnitud de la carga positiva en el anión, y porque para cada vacante aniónica existe una vacante catiónica, se mantiene la neutralidad de carga del cristal.

estequiometría

La relación entre cationes y aniones no se altera por la formación de defectos Frcnkcl o Schottky. Si no existen otros defectos presentes, el material es estequiométrico. La estequiometría puede definirse como un estado en el cual el cociente entre cationes y aniones es exactamente el esperado a partir de la fórmula química. Por ejemplo, NaCl es un sólido estequiométrico porque la proporción de iones de Na ’ a iones CT es exactamente 1:1. Un compuesto cerámico es *no estequiométrico* si existe una desviación de esta proporción exacta.

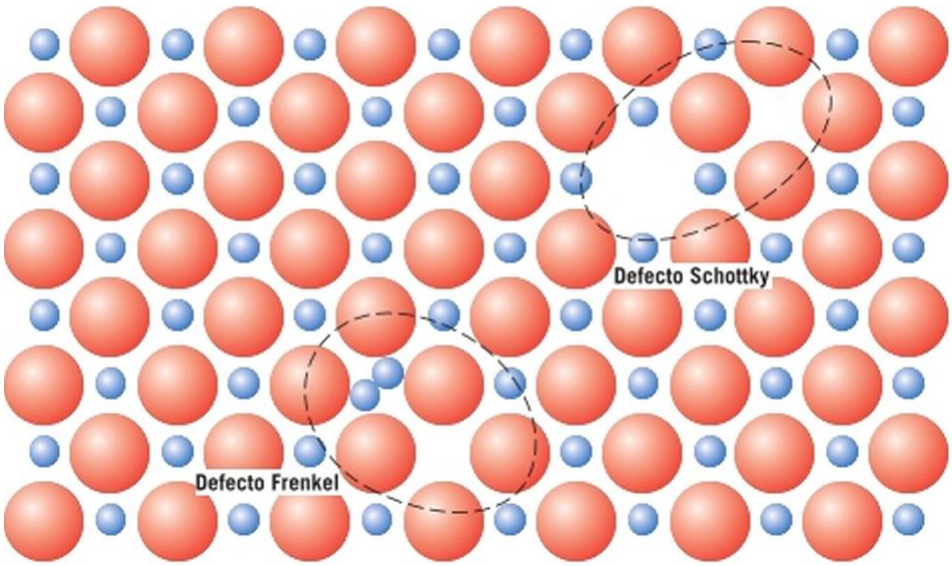



Figura 6.3 Diagrama esquemático que muestra defectos Frenkel y Schottky en sólidos iónicos. (De W. G Moffatt, G. W. Pearsall y J. Wulff, *Structure and Properties of Materials,* Vol. I, *Structure,* p. 78. Copyright © 1964 por John Wiley & Sons, New York. Reproducción autorizada por John Wiley & Sons, Inc.)

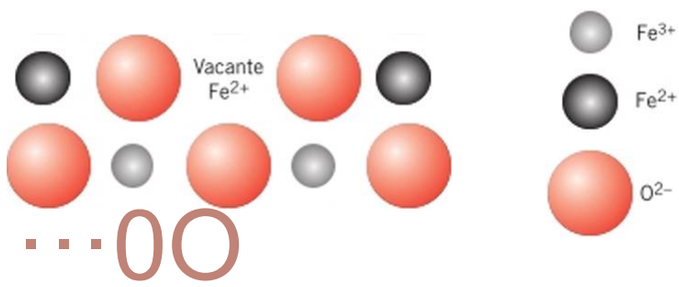



Figura 6.4 Representación esquemática de una vacante de $Fe^{2'}$ en FcO que resulta de la formación de dos iones $Fe^{3'}$.

La falta de estequiometría puede ocurrir en algunos materiales cerámicos si existen dos estados de valencia (o iónicos) para alguno de los iones presentes. El óxido de hierro (wüstita, FcO) es uno de estos materiales porque el hierro puede estar presente en ambos estados $Fe^{2}$ ***y*** $Fe^{3'}$ y el número de cada uno de estos tipos de iones depende de la temperatura y de la presión parcial de oxígeno. La formación de un ion Fe' desequilibra la electroneutralidad del cristal por la introducción de un exceso de carga +1, que debe ser compensada por otro tipo de defecto, como por ejemplo la formación de una vacante $Fe^{2'}$ (o la eliminación de dos cargas positivas) por cada dos iones Fe' que se forman (Figura 6.4). El cristal ya no es estequiométrico porque hay un ion más de O que iones Fe. Sin embargo, el cristal permanece eléctricamente neutro. Este fenómeno es bastante común en el óxido de hierro y, de hecho, su fórmula química a menudo se escribe como $Fe!_{x}O$ (donde ***x*** es una fracción pequeña y variable, mucho menor que la unidad), para indicar una condición de falta de estequiometría con una deficiencia de Fe.

***Autoevaíuacion 6.1*** ¿Pueden existir defectos Schottky en $K_2O$? Si es así, describir este tipo de defecto de forma concisa. Si no pueden existir, explicar por qué.

(Respuesta en www.reverte.com microsites/callister2e).

Los números de defectos Frenkel y Schottky en equilibrio dependen de la temperatura, y aumentan con ella de una forma similar al número de vacantes en metales (Ecuación 6.1). En los defectos Frenkel el número de pares de defectos vacante eatiónica/intersticial catiónico ($?V_{/.}$) depende de la temperatura de acuerdo con la siguiente expresión:

$$N \exp \left( \frac{Q_{fr}}{2kT} \right) \tag{6.3}$$

Aquí, $Q_{fr}$ es la energía necesaria para la formación de cada defecto Frenkel y <V es el número total de posiciones en la red. Como en las expresiones anteriores, ***k*** y ***T*** representan la constante de Boltzmann y la temperatura absoluta respectivamente. El factor 2 está presente en el denominador de la exponencial porque con cada defecto Frenkel se asocian dos defectos puntuales (un catión vacante y un catión intersticial).

Del manera similar, para los defectos de Schottky, en un compuesto de tipo AX, el número de equilibrio ($N_s$) es una función de la temperatura según.

$$= N \exp(- \tag{6.4}$$

donde $Q_s$ representa la energía de formación del defecto Schottky.

## PROBLEMA RESUELTO 6.2

### Cálculo del número de defectos Schottky en KCl

Calcular el número de defectos Schottky por metro cúbico en el cloruro de potasio a 500 °C. La energía requerida para formar cada defecto Schottky es de 2,6 eV, mientras que la densidad de KCl (a 500 °C) es 1,955 g/cm$^3$.

*Solución*

Para solucionar este problema es necesario utilizar la Ecuación 6.4. Sin embargo, primero se ha de calcular el valor de $N$ (el número de posiciones de la red por metro cúbico), mediante una forma modificada de la Ecuación 6.2:

$$N = \frac{N_A \rho}{A_K + A_{Cl}} \tag{6.5}$$

donde $N_A$ es el número de Avogadro (6,022 x 10$^{23}$ átomos/mol), $\rho$ es la densidad, y $A_K$ y $A_{Cl}$ son los pesos atómicos de potasio y cloro (39,10 y 35,45 g/mol), respectivamente. Por tanto,

$$N = \frac{(6{,}022 \times 10^{23}\ \text{átomos/mol})(1{,}955\ \text{g/cm}^3)(10^6\ \text{cm}^3/\text{m}^3)}{39{,}10\ \text{g/mol} + 35{,}45\ \text{g/mol}}$$

$$= 1{,}58 \times 10^{28}\ \text{posiciones de red/m}^3$$

Ahora, incorporando este valor en la Ecuación 6.4, se obtiene el siguiente valor para $N_v$:

$$N_s = N \exp\left(\frac{Q_s}{2kT}\right)$$

$$= (1{,}58 \times 10^{28}\ \text{posiciones de red/m}^3) \exp\left(\frac{-2{,}6\ \text{eV}}{(2)(8{,}62 \times 10^{-5}\ \text{eV/K})(500 + 273\ \text{K})}\right)$$

$$= 5{,}31 \times 10^{19}\ \text{defectos/m}^3$$

## 6.4 IMPUREZAS EN SÓLIDOS

### Impurezas en metales

No es posible obtener un metal puro que contenga un solo tipo de átomo, ya que siempre hay impurezas o átomos extraños que, en ocasiones, son defectos puntuales de la red cristalina. Incluso con sofisticadas técnicas es difícil refinar metales por encima de 99,9999% de pureza, nivel en el que están presentes del orden de 10$^{22}$ a 10$^{23}$ átomos de impurezas en 1 m$^3$ de material. La mayoría de los metales conocidos no son puros, sino aleaciones en las que los átomos de impurezas se han añadido intencionalmente para conferir características específicas al material. Normalmente los metales se alean para mejorar la resistencia mecánica y la resistencia a la corrosión. Por ejemplo, la plata "sterling" o plata de ley es una aleación de 92,5% plata/7,5% cobre, en peso. En entornos ambientales normales, la plata pura es altamente resistente a la corrosión, pero también muy blanda, y la aleación con cobre mejora significativamente la resistencia mecánica sin que la resistencia a la corrosión disminuya de manera aprcciablc.

aleación

La adición de átomos de impurezas a un metal conduce a la formación de una solución (o disolución) sólida o una nueva *segunda fase*, dependiendo de los tipos de impurezas, de sus concentraciones y de la temperatura de la aleación. La presente discusión se ocupa de la noción de una solución sólida, mientras que la formación de nuevas fases se comenta en el Capítulo 11.

solución (o disolución) sólida

Hay varios términos relacionados con las impurezas y las soluciones sólidas que merecen especial atención. Con respecto a las aleaciones, soluto y disolvente son términos que se emplean habitualmente. *Disolvente* es el elemento o compuesto que está presente

soluto, disolvente

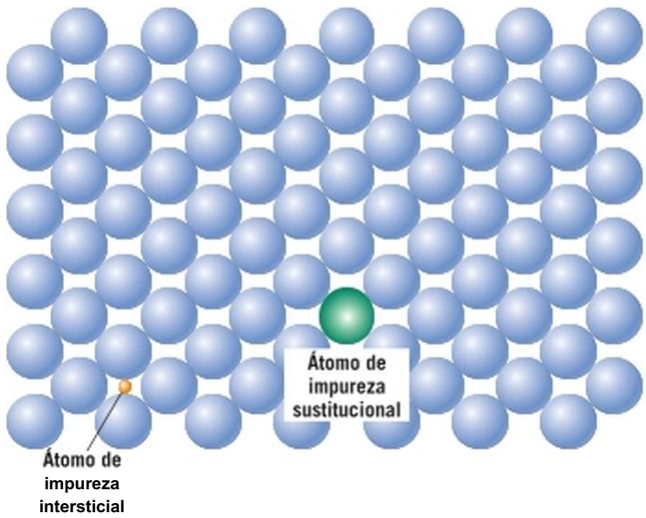



**Figura 6.5** Representaciones esquemáticas bidimensionales de átomos de impurezas sustitucionales e intersticiales. (Adaptado de W. G. Moffatt, G. W. Pearsall y J. Wulff. *Structure and Properties of Materials,* Vol. 1, *Structure,* p. 77. Copyright © 1964 por John Wiley & Sons, New York. NY. Reproducción autorizada por John Wiley & Sons, Inc.)

en mayor cuantía y, en ocasiones, estos átomos de disolvente también se llaman átomos de acogida *(host atoms). Soluto* se utiliza para indicar un elemento o compuesto que está presente en menor concentración.

## Soluciones sólidas

Una solución sólida se forma cuando, al adicionar átomos de soluto al disolvente, la estructura cristalina se mantiene y no se forman nuevas estructuras ni fases. Estableciendo una analogía con una solución líquida, si se mezclan dos líquidos solubles entre sí (p. ej. agua y alcohol), se produce una solución líquida cuando las moléculas de ambos se entremezclan y la composición es homogénea en todo el sistema. Una solución sólida también es de composición homogénea y los átomos de impurezas se dispersan libre y uniformemente dentro del sólido.

solución sólida sustitucional
solución sólida intersticial

En las soluciones sólidas aparecen defectos puntuales debido a las impurezas, que pueden ser de dos tipos: sustitucionales e intersticiales. En los sustitucionales, los átomos de soluto o impurezas reemplazan o sustituyen a los átomos de disolvente (Figura 6.5). El grado de solubilidad, es decir, los átomos de soluto que se pueden disolver en la red de disolvente, viene determinado por algunas características de ambos tipos de átomo, y se expresan como cuatro *reglas de Hume-Rothery,* que son:

1. *Factor de tamaño atómico.* Un soluto puede formar paite de una solución sólida, en cantidades considerables, sólo cuando la diferencia de radios atómicos entre los dos tipos de átomos es aproximadamente de ± 15%. De lo contrario, los átomos de soluto crean distorsiones importantes en la red y se forma una nueva fase.
2. *Estructura cristalina.* Para que la solubilidad sólida sea aprcciablc, las estructuras cristalinas de los metales o átomos que actúan como soluto y disolvente deben ser iguales.
3. *Factor de electronegatividad.* Cuanto mayor sea la diferencia de electronegatividades entre los dos átomos (soluto y disolvente), tanto mayor es la probabilidad de que se forme un compuesto intermetálico en lugar de una solución sólida sustitucional.
4. *Valencias.* A igualdad de los otros factores, un metal tiene más tendencia a disolver otro metal de valencia superior que a disolver uno de valencia inferior.

Cobre y níquel constituyen un ejemplo de una solución sólida sustitucional. Ambos elementos tienen solubilidad mutua en todas las proporciones. Considerando las normas mencionadas que rigen el grado de solubilidad, los radios atómicos para cobre y níquel son 0,128 y 0,125 nm respectivamente, ambos tienen estructura cristalina FCC y sus electronegatividades son 1,9 y 1,8 (Figura 2.9). Finalmente, las valencias más comunes son +1 para el cobre (aunque a veces puede ser +2) y +2 para el níquel.

En las soluciones sólidas intersticiales, los átomos de impurezas ocupan los huecos o intersticios entre los átomos de disolvente (Figura 6.5). Para las estructuras cristalinas FCC

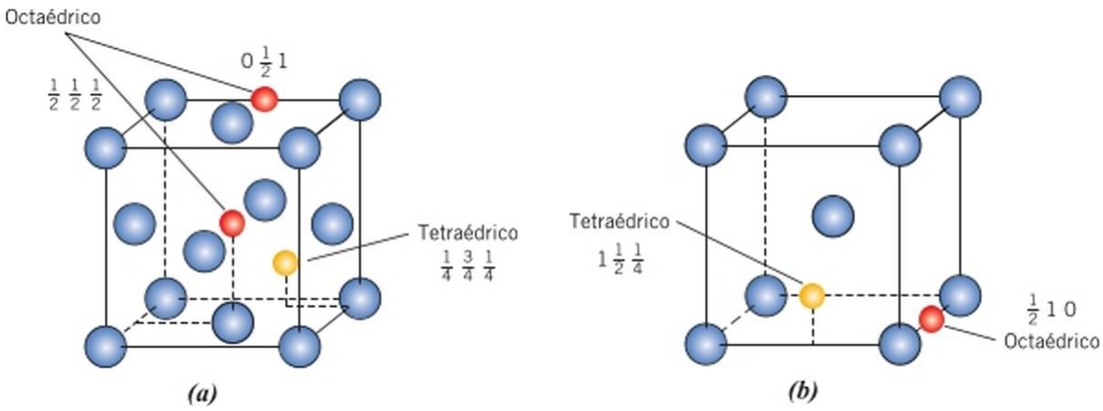



Figura 6.6
Localización de los huecos intersticiales tetraédricos y octaédricos dentro de celdas unitarias *(a)* FCC y *(b)* BCC.

y BCC hay dos tipos de huecos intersticiales *(tetraédricos* y *octaédricos)* que se distinguen por el número de átomos vecinos más próximos, es decir, por el número de coordinación. Los huecos tetraédricos tienen un número de coordinación de 4, de modo que lineas rectas trazadas desde los centros de los átomos vecinos de disolvente forman un tetraedro de cuatro lados. Por otro lado, para los huecos octaédricos el número de coordinación es de 6 y, cuando se unen los centros de estos seis átomos, se genera un octaedro. ’ Para la red FCC hay dos tipos de huecos octaédricos con coordenadas representativas 01 1 y H |· Las coordenadas representativas para un solo tipo de hueco tetraèdrico son 111[4] Las localizaciones de estos huecos en una celda unitaria FCC están indicados en la Figura 6.6¿/. Para la estructura BCC hay un tipo de cada uno de los huecos intersticiales octaédricos y tetraédricos, cuyas coordenadas representativas son, respectivamente, | 1 0 y I En la Figura 6.6/> se muestran las posiciones de estos huecos en una celda unitaria BCC.[4]

Los materiales metálicos tienen factores de empaquetamiento atómico relativamente altos, lo que significa que estas posiciones intersticiales son relativamente pequeñas. En consecuencia, el diámetro atómico de una impureza intersticial debe ser sustancialmente menor que el de los átomos de disolvente. Normalmente, la concentración máxima admisible de átomos de impurezas intersticiales es baja (menos de un 10%). Incluso los átomos de impurezas muy pequeños suelen ser más grandes que los huecos intersticiales y, como consecuencia, introducen distorsiones en las zonas adyacentes de la red atómica de disolvente. En el Problema 6.10 se pide la determinación de los radios de átomos de impurezas *r* (en términos del radio atómico de disolvente, *R)* que caben en posiciones intersticiales tctraédricas y octaédricas para BCC y FCC, sin introducir distorsiones en la red.

El carbono, añadido al hierro, forma una solución sólida intersticial cuya concentración máxima es de aproximadamente un 2%. El radio atómico del átomo de carbono es mucho menor que el del hierro: 0,071 nm frente a 0,124 nm, respectivamente.

## PROBLEMA RESUELTO 6.3

### Cálculo del radio del hueco intersticial en una red BCC

Calcular el radio *r* de un átomo de impureza que ocuparía un hueco octaédrico BCC en términos del radio atómico del átomo disolvente, *R,* sin que se introduzcan tensiones en la red.

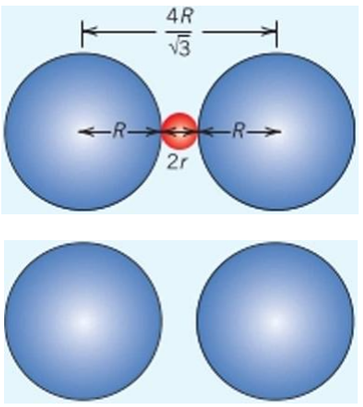
*Solución*

Como se indica en la Figura 6.6/>, el hueco intersticial octaédrico en la red BCC está situado en el centro de una arista de la celda unitaria. Para que un átomo intersticial colocado en este

'Las geometrías de estos tipos de huecos se pueden observar en la Figura 4.26.

’()tros huecos intersticiales octaédricos y tetraédricos se encuentran dentro de la celda unitaria en posiciones equivalentes a estas representativas.

lugar no provoque distorsión en la red, ha de tocar sólo a los dos átomos adyacentes de la red disolvente, que son los átomos de los vértices de la celda unitaria. El dibujo muestra los átomos en la cara (100) de una celda unitaria BCC, en la que los círculos grandes representan los átomos de disolvente y los círculos pequeños representan un átomo intersticial colocado en un hueco octaédrico en la arista del cubo.




En este dibujo se observa que la longitud de la arista de la celda unitaria es igual a la distancia entre los centros de los átomos de los vértices, de modo que, a partir de la Ecuación 4.4,

$$\text{Longitud de arista de la celda unitaria} = \frac{4R}{\sqrt{3}}$$

También se muestra que la longitud de arista de la celda unitaria es igual a dos veces la suma de radio atómico de disolvente, 2/?, más dos veces el radio del átomo intersticial, 2r, es decir,

$$\text{Longitud de arista de la celda unitaria} = 2R + 2r$$

Ahora, igualando estas dos expresiones se tiene que

$$2R + 2r = \frac{4R}{\sqrt{3}}$$

y despejando $r$ en términos de $R$

$$2r = \frac{4R}{\sqrt{3}} - 2R = 2R\left(\frac{2}{\sqrt{3}} - 1\right)$$

o

$$r = R\left(\frac{2}{\sqrt{3}} - 1\right) \qquad R = 0{,}155R$$

*Autoevaluacion 6.2* ¿Es posible que tres o más elementos puedan formar una solución sólida? Explicar la respuesta.

(Respuesta en www.revertc.com/microsites/callister2c).

*Autoevaluacion 6.3* Explicar por qué puede haber solubilidad completa para soluciones sólidas sustitucionalcs, pero no para las soluciones sólidas intersticiales.

(Respuesta en www.reverte.com microsites callister2e).

## Impurezas en cerámicos

Los átomos de impurezas pueden formar soluciones sólidas en materiales cerámicos, igual que en los metales, tanto en soluciones sólidas sustitucionalcs como en intersticiales. En el caso de la intersticial, el radio iónico de la impureza debe ser relativamente pequeño en comparación con el anión. Puesto que hay tantos aniones como cationes, una impureza sustituye al átomo disolvente eléctricamente más similar: si el átomo de impureza normalmente forma un catión en un material cerámico, lo más probable es que sustituya un catión de la red. Por ejemplo, en el cloruro de sodio, los iones de impurezas iónicas $Ca^{2+}$ y $O^{2-}$ sustituirán, probablemente, a iones Na* y CI", respectivamente. Las representaciones esquemáticas de cationes y de aniones sustitucionalcs, así como de impurezas intersticiales.

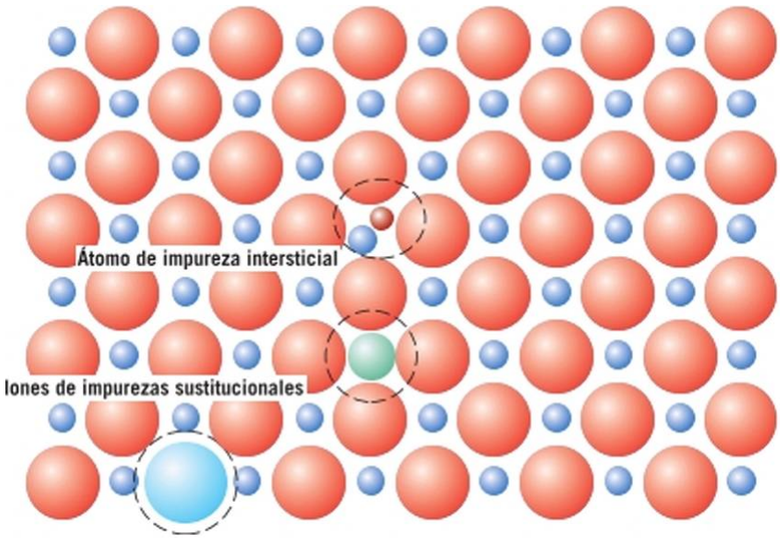



Figura 6.7 Representaciones esquemáticas de impurezas intersticiales, sustitucionalcs aniónicas y sustitucionalcs catiónicas en un compuesto iónico. (Adaptado de W. G. Moffatt, G. W. Pearsall, y J. Wulff, *Structure and Properties of Materials,* Vol. I, *Structure,* p. 78. Copyright © 1964 por John Wiley & Sons, New York. Reproducción autorizada por John Wiley & Sons, Inc.)

se muestran en la Figura 6.7. Para que en el estado sólido haya solubilidad apreciable por sustitución con átomos de impurezas, el tamaño iónico y la carga deben ser casi las mismas que las de los iones del disolvente. Si una impureza iónica tiene una carga diferente de la del ion disolvente que sustituye, el cristal debe compensar esta diferencia de carga a fin de que la clectroneutralidad se mantenga en el sólido. Una manera de conseguirlo es mediante la formación de defectos vacantes en la red, o intersticiales, para ambos tipos de iones, como se ha indicado anteriormente.

### PROBLEMA RESUELTO 6.4

#### Determinación de posibles defectos puntuales en NaCl debido a la presencia de iones $Ca^{2+}$

Si se quiere preservar la electroneutralidad, ¿qué defectos puntuales son posibles en NaCI cuando un ion $Ca^{2'}$ sustituye un ion Na ? ¿Cuántos de estos defectos existen para cada ion $Ca^{2'}$?

*Solución*

La sustitución de un Na por un ion $Ca^2$ introduce una carga positiva extra. La electroneutralidad se mantiene cuando se elimina una sola carga positiva o cuando se añade otra carga negativa. La eliminación de una carga positiva se logra mediante la formación de una vacante de Na*. Alternativamente, un ion Cl* intersticial suministraría una carga negativa adicional, anulando el efecto de cada ion $Ca^2$ . Sin embargo, como se ha mencionado anteriormente, la formación de este defecto es muy poco probable.

***Autoevaluacion 6.4*** ¿Qué defectos puntuales son posibles para MgO como impureza en $A1_2O_3$? ¿Cuántos iones $Mg^2$ deben añadirse para formar cada uno de estos defectos?

(Respuesta en www.reverte.com microsites callister2e).

## 6.5 DEFECTOS PUNTUALES EN POLÍMEROS

El concepto de defecto puntual en los polímeros es diferente que en los metales y cerámicos, como consecuencia de la estructura de macromoléculas encadenadas y de la naturaleza del estado cristalino de los polímeros. En las regiones cristalinas de materiales poliméricos se han observado defectos puntuales similares a los encontrados en los me-

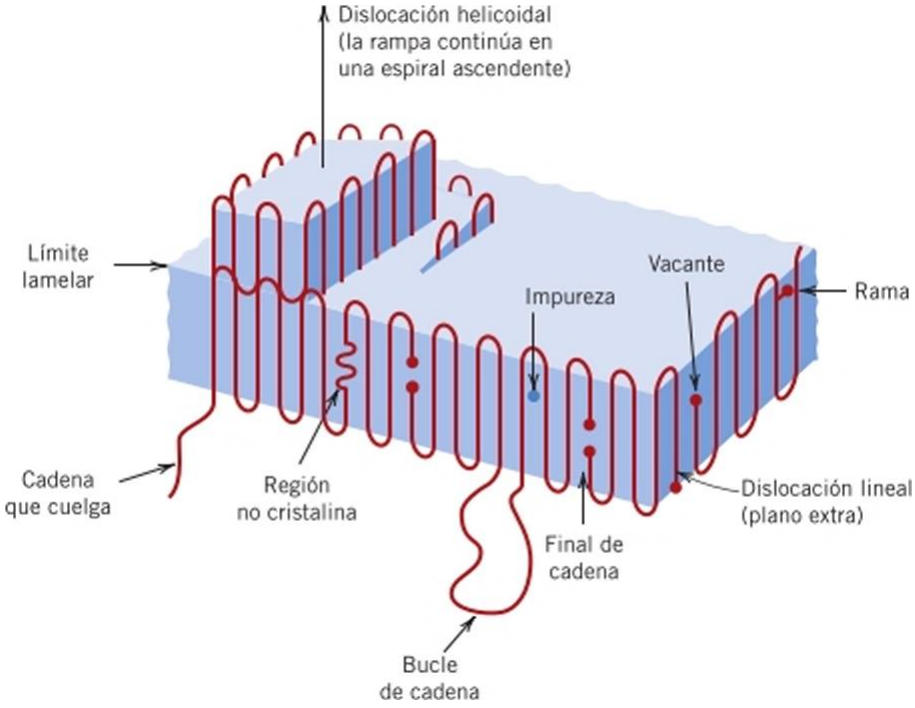



Figura 6.8 Representación esquemática de defectos en !amelas poliméricas.

tales, incluyendo vacantes y átomos e iones intersticiales. Los extremos de las cadenas se consideran defectos porque químicamente son diferentes de las unidades normales de la cadena. Las vacantes también están asociadas con los extremos de las cadenas (Figura 6.8). Sin embargo, otros defectos pueden ser el resultado de ramificaciones de segmentos de la cadena de polímero o de porciones de cadena que emergen del cristal. Una sección de la cadena puede salir de una región cristalina del polímero y volver a entrar en otro punto, creando un bucle, o entrar en un segundo cristal para actuar como una molécula de unión (Figura 5.12). En cristales poliméricos se presentan también dislocaciones helicoidales (Figura 6.8). Los átomos/iones de impurezas o grupos de átomos/iones se incorporan en la estructura molecular como intersticiales, como asociados con las cadenas principales o como ramificaciones laterales cortas.

Por otro lado, las superficies de las capas de cadenas plegadas (Figura 5.12) se consideran defectos interfaciales, como lo son también los límites entre dos regiones cristalinas adyacentes.

## 6.6 ESPECIFICACIONES DE COMPOSICIÓN

composición

porcentaje en peso

A menudo es necesario expresar la composición (o *concentración*)[5] de una aleación en términos de sus elementos constitutivos. Las dos formas más comunes para especificar la composición son el porcentaje de peso (o masa) y el porcentaje atómico. La base del porcentaje en peso (% en peso) es el peso de un elemento particular en relación con el peso total de la aleación. Para una aleación que contiene dos átomos hipotéticos, indicados por 1 y 2, la concentración de 1 en % en peso, C!, se define como

Cálculo del porcentaje en peso (para una aleación de dos elementos)

$$\frac{m!}{w! + /w_2} \times 100 \qquad (6.6a)$$

[5]Los términos *composición* y *concentración* se supone que tienen el mismo significado en este libro (es decir, el contenido relativo de un elemento o constituyente específico en una aleación) y se usan de forma indistinta.

donde w! y $m_2$ representan el peso (o masa) de los elementos 1 y 2, respectivamente. La concentración de 2 se calcula de forma análoga.[6]

porcentaje en átomos

La base de los cálculos de porcentaje en átomos (%at) es el número de moles de un elemento en relación con los moles totales de los elementos en la aleación. El número de moles en una masa determinada de un hipotético elemento 1, se puede calcular según.

"m\ A, (6.7)

En esta expresión, *y* $A_{\}}$ indican la masa (en gramos) y el peso atómico, respectivamente, para el elemento 1.

La concentración en términos de porcentaje atómico del elemento 1 en una aleación que contiene átomos de elementos 1 y 2, *C* se define por[7]

Cálculo del porcentaje atómico (para una aleación de dos elementos)

C¡ = ---------- x 100 (6.8a)
»",! + "m2

El porcentaje atómico del elemento 2 se determina de la misma forma/

Los cálculos de porcentaje atómico también pueden realizarse a partir del número de átomos, en lugar de moles, porque un mol de todas las sustancias contiene el mismo número de átomos.

## Conversiones de composición

A veces es necesario convertir las unidades de composición a otras, por ejemplo de porcentaje en peso a porcentaje en átomos. Las ecuaciones siguientes permiten estas conversiones en términos de dos elementos hipotéticos 1 y 2. Usando la convención de la sección anterior (es decir, C! y $C_2$ para indicar porcentajes en peso y *C* y $C_2$ para porcentajes de átomos, con pesos atómicos *y* $A_2$*),* las ecuaciones de conversión se expresan según:

C |>4 2 * x 100 (6.9a)
C!/l'2 + C2¿ i

Conversión de porcentaje en peso a porcentaje atómico (para una aleación de dos elementos)

*C2'* ^2^ I X 100 (6.9b)
C?! /12 + I

[6]Cuando una aleación contiene más de dos (sea *n)* elementos, la Ecuación (6.6a) adopta la forma

C, = ---------- W i! ---------- X 100 (6.6b)
4- *n¡2* + + ··· + $m_n$

Con el fin de evitar confusiones en anotaciones y símbolos que se utilizan en esta sección, hay que señalar que la prima (como en C'| y *m\)* se utiliza para designar tanto la composición en porcentaje atómico como la masa de material en gramos.

[8]Cuando una aleación contiene más de dos (sea //) elementos, la Ecuación (6.8a) adopta la forma

«mi x 100 (6.8b)
«rol + 'b3«"2 + «" + - + %

Conversión de porcentaje atómico a porcentaje en peso (para una aleación de dos elementos)

$$\frac{C_1/1!}{C\backslash A! + \hat{}2\hat{}2} \times 100 \qquad (6.10a)$$

$$C_2 = \frac{C1A2}{C\,]A_i + C2A2}\,yr,- \times 100 \qquad (6.10b)$$

Dado que sólo se consideran dos elementos, las operaciones en las que intervienen las ecuaciones precedentes se simplifican por el hecho de que

$$+ c_2 = 100 \qquad (6.11a)$$

$$C_1 + G = 100 \qquad (6.11b)$$

A veces es necesario convertir la concentración de porcentaje en peso a porcentaje en masa de un componente por unidad de volumen de material (es decir, a partir de unidades de % en peso a kg/m'). Esta conversión se utiliza a menudo en los cálculos de difusión (Sección 5.3). Las concentraciones en estos términos se denotan usando una doble prima (CJ y CJ), y las ecuaciones correspondientes son las siguientes:

Conversión de porcentaje en peso a masa por unidad de volumen (para una aleación de dos elementos)

$$\left(\frac{C_1}{\frac{C_1}{\rho_1} + \frac{C_2}{\rho_2}}\right) \times 10^3 \qquad (6.12a)$$

$$C_2'' = \left(\frac{C_2}{\frac{C_1}{\rho_1} + \frac{C_2}{\rho_2}}\right) \times 10^3 \qquad (6.12b)$$

Para densidades $\rho$ en unidades de g/cm', estas expresiones proporcionan los valores de $C''$ y C'2 en kg/m$^3$.

Además, en ocasiones se desea determinar la densidad y el peso atómico de una aleación binaria a partir de la composición en términos de porcentaje en peso o de porcentaje en átomos. Si se representa la densidad de la aleación y peso atómico por $p_{mcdia}$ y /!media, respectivamente, se tiene que

Cálculo de la densidad (para una aleación metálica de dos elementos)

$$/\text{inedia} \quad \frac{100}{\frac{C|}{Pi} \text{ T } \frac{c_2}{P2}} \qquad (6.13a)$$

$$\frac{C\,í\,A\,! + C\,2\blacksquare 2\hat{}'}{P\backslash P2} \qquad (6.13b)$$

—i—L + · _ t

Cálculo del peso atómico (para una aleación metálica de dos elementos)

$$\blacksquare 4' \text{ media} \sim Q\ Q \quad \frac{100}{A\,j\,A\,2} \qquad (6.14a)$$

$$\text{inedia} \quad \frac{C'i¿\ 1 + \hat{}2\hat{}\ 2}{!} \qquad (6.14b)$$

Es necesario señalar que las Ecuaciones 6.12 y 6.14 no siempre son exactas. En los desarrollos se supone que el volumen total de la aleación es exactamente igual a la suma de los volúmenes de los elementos individuales. Esto normalmente no sucede para la mayoría de las aleaciones, sin embargo, es una suposición razonable válida y no induce errores significativos para las soluciones diluidas ni para intervalos de composición en los que existen soluciones sólidas.

## PROBLEMA RESUELTO 6.5

### Desarrollo de la ecuación de conversión de composición

Deducir la Ecuación 6.9a.

*Solución*

Para simplificar esta deducción, se supone que las masas se expresan en unidades de gramos y se indican con una prima (w¡). Así, la masa total de la aleación (en gramos) es A/′:

$$A/' = m¡ + m_2 \tag{6.15}$$

Usando la definición de *C* (Ecuación 6.8a) e incorporando la expresión para /?,″!, la Ecuación 6.7, y la expresión análoga para $n_{m2}$ queda como

$$C\backslash = \frac{i}{\hat{}ml\ 2\ «6'} \text{ x } 100$$

$$\frac{'''1}{m\ !\ m\ 2} \text{ - x } 100 \tag{6.16}$$

$$A\ !\ A_2$$

Reordenando las equivalencias de masa a gramos de la Ecuación 6.6a se tiene que

$$\underline{CpW'} \tag{6.17}$$

La sustitución de esta expresión y el equivalente de $m_2$ en la Ecuación 6.16 da

$$/-' - \frac{\frac{C!M'}{100/1!}}{\frac{1}{100/1!}\ \frac{C_1M'}{}\ \frac{C_2M'}{100/1_2}} \text{ x } 100 \tag{6.18}$$

Simplificando,

que es una expresión idéntica a la Ecuación 6.9a.

## PROBLEMA RESUELTO 6.6

### Expresión de conversión de porcentaje en peso a porcentaje en átomos

Determinar la composición, en porcentaje en átomos, de una aleación que consta de 97% de aluminio en peso y 3% de cobre en peso.

*Solución*

Si los porcentajes en peso respectivos son $C_A! = 97$ y $C_{Cu} = 3$, sustituyendo en las Ecuaciones 6.9a y 6.9b,

$$C'_{Al} = \frac{C_{Al}A_{Cu}}{C_{Al}A_{Cu} + C_{Cu}A_{Al}} \times 100$$

$$= \frac{(97)(63{,}55\ \text{g/mol})}{(97)(63{,}55\ \text{g/mol}) + (3)(26{,}98\ \text{g/mol})} \times 100$$

$$= 98{,}7\ \%\text{at}$$

y

$$C'_{Cu} = \frac{C_{Cu}A_{Al}}{C_{Cu}A_{Al} + C_{Al}A_{Cu}} \times 100$$

$$= \frac{(3)(26{,}98\ \text{g/mol})}{(3)(26{,}98\ \text{g/mol}) + (97)(63{,}55\ \text{g/mol})} \times 100$$

$$= 1{,}30\ \%\text{at}$$

# Imperfecciones diversas

## 6.7 DISLOCACIONES - DEFECTOS LINEALES

dislocación de cuña

línea de dislocación

Una *dislocación* es un defecto lineal o unidimensional en torno a algunos átomos desalineados. En la Figura 6.9 se representa una dislocación como una porción extra de un plano de átomos, o un semiplano, cuya arista termina dentro del cristal. Este defecto se denomina dislocación de cuña y es un defecto lineal centrado alrededor de la línea definida por el extremo del semiplano adicional de átomos. Esta línea se denomina línea de dislocación que, para la dislocación de borde en la Figura 6.9, es perpendicular al plano de la página. En la región alrededor de la linca de dislocación, la red está distorsionada: los átomos situados arriba de la línea de dislocación (Figura 6.9) se comprimen, mientras que los de abajo están sometidos a tracción. Esto se refleja en una ligera curvatura de los planos verticales de los átomos alrededor del este semiplano extra. La magnitud de esta distorsión disminuye con la distancia de la línea de dislocación, y en posiciones alejadas, la red cristalina es prácticamente perfecta. A veces, la dislocación de cuña de la Figura 6.9 está representada por el símbolo -L, que también indica la posición de la línea de dislocación. Una dislocación de cuña también puede estar formada por un semiplano adicional de átomos en la parte inferior del cristal, y, en este caso, se designa mediante el símbolo T.

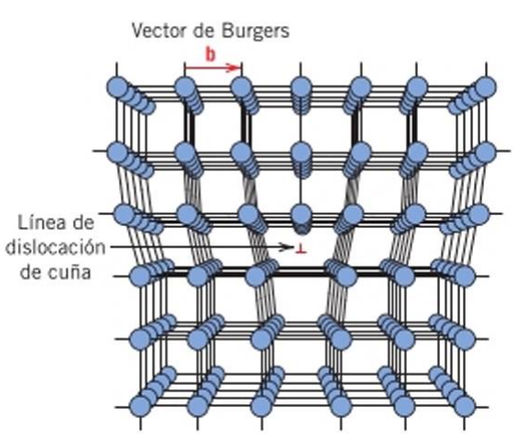
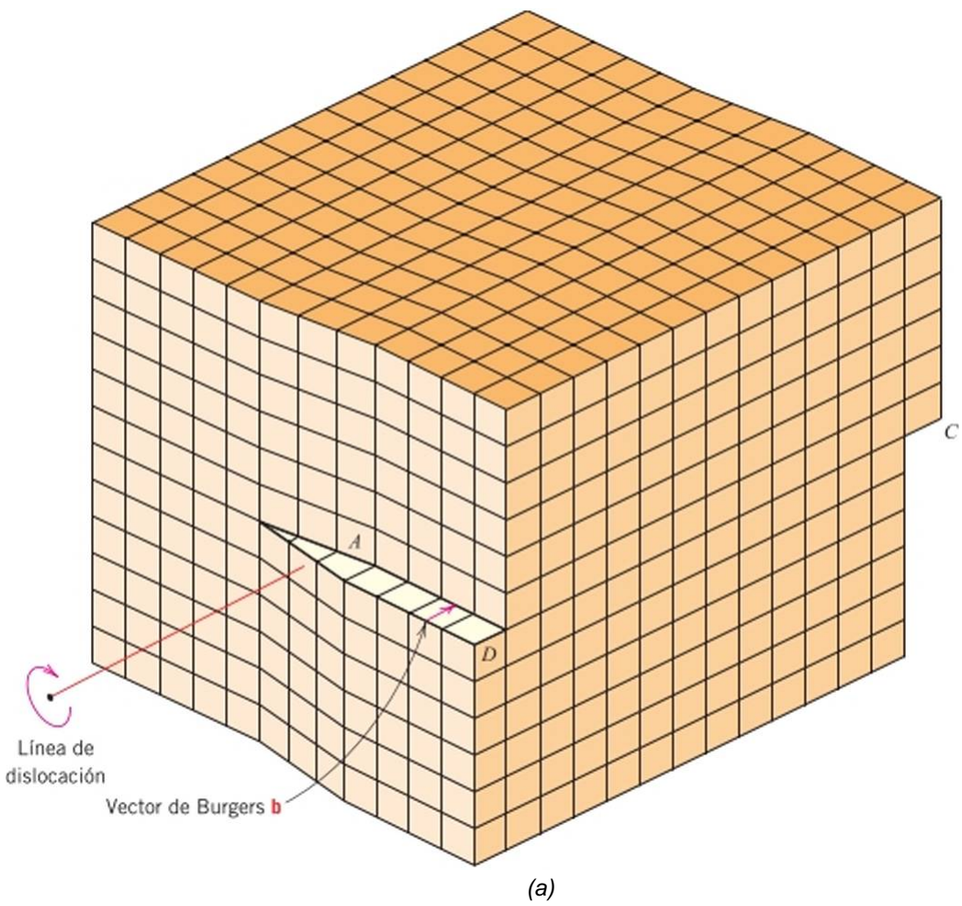


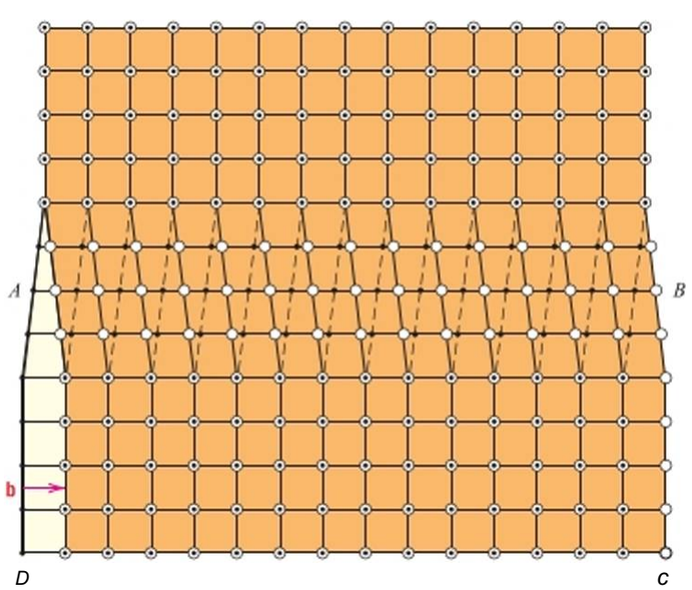

**Figura 6.9** Posiciones de los átomos alrededor de una dislocación de cuña. El semiplano adicional de átomos se muestra en perspectiva. (Adaptado de A. G. Guy, *Essentials of Materials Science.* McGraw-Hill Book Company, New York, NY, 1976, p. 153.)

dislocación de hélice o helicoidal

Otro tipo de dislocación, llamado dislocación de hélice o helicoidal, se forma al aplicar un esfuerzo cizallante para producir la distorsión mostrada en la Figura 6.10¿z: la región frontal superior del cristal se desplaza una distancia atómica a la derecha con respecto a la porción inferior. La distorsión atómica asociada a una dislocación helicoidal también es lineal y a lo largo de la linca de dislocación AB en la Figura 6.106. El nombre de la dislocación de helicoidal deriva de la trayectoria en espiral o helicoidal que se traza alrededor de la línea de dislocación de los planos atómicos de los átomos. En ocasiones se utiliza el símbolo C para designar a una dislocación helicoidal.




(a)

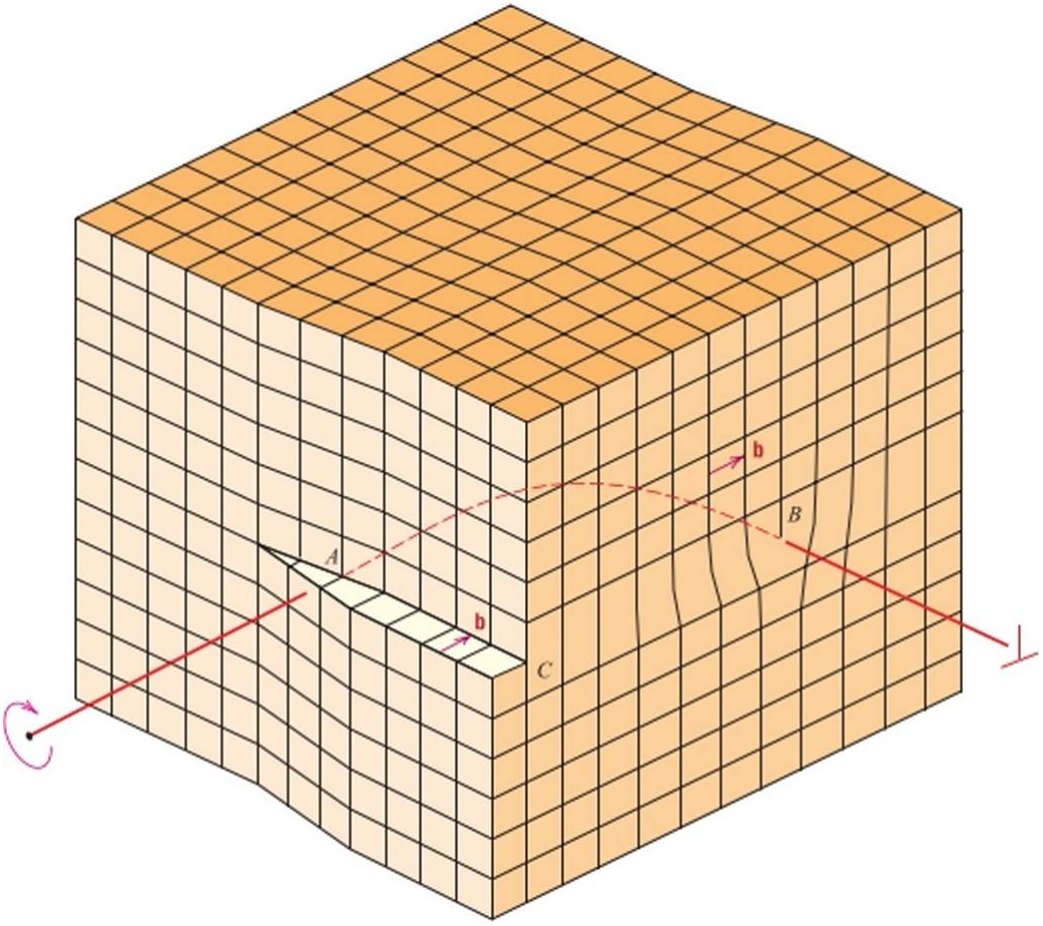



(b)

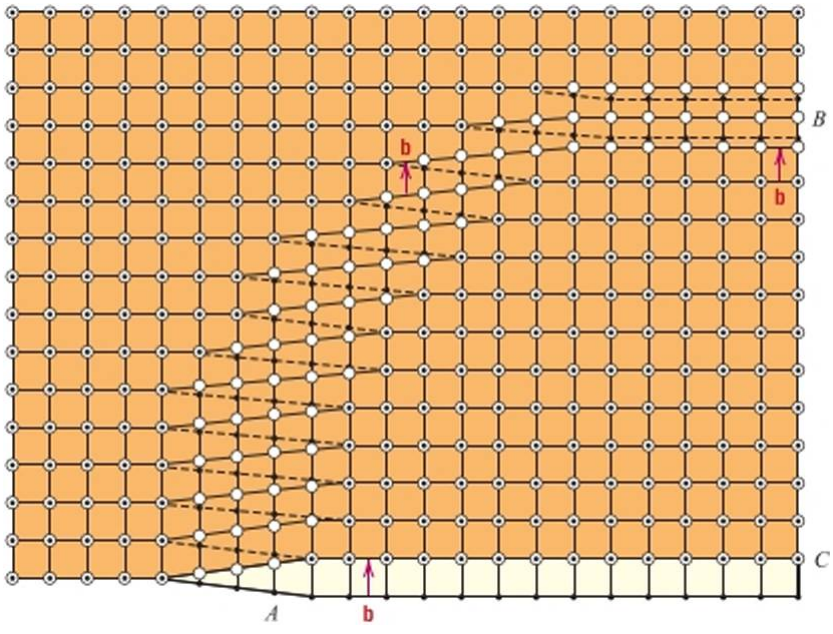
Figura 6.10 (a) Una dislocación de helicoidal en el interior de un cristal. (/>) La dislocación helicoidal de *(a)* vista desde arriba. La línea de dislocación se extiende a lo largo de la línea *AB.* Las posiciones de los átomos por encima del plano de deslizamiento se indican con círculos huecos, y los de abajo, con círculos sólidos. [Figura (/>) de W. T. Read, Jr., *Dislocations in Crystals,* McGraw-Hill Book Company, New York, NY, 1953.]

La mayoría de las dislocaciones que existen en los materiales cristalinos probablemente no son totalmente de cuña ni helicoidales, pero presentan componentes de ambos tipos. Se denominan dislocaciones mixtas. Ambos tipos de dislocación se representan esquemáticamente en la Figura 6.11 y la distorsión reticular producida lejos de las dos caras es una mezcla: tiene distintos grados de carácter de cuña y de carácter de hélice.

dislocación mixta




(a)




(b)

Figura 6.11 *(a)* Representación esquemática de una dislocación que tiene carácter mixto, de cuña y helicoidal. (/>) Vista superior, donde los círculos huecos indican posiciones de los átomos por encima del plano de deslizamiento y los círculos sólidos, las posiciones de los átomos de abajo. En el punto *A* la dislocación es puramente de helicoidal, mientras que en el punto B. es puramente de cuña. Para las regiones intermedias, donde se aprecia curvatura en la línea de dislocación, el carácter es mixto cuña/hclicoidal. [Figura *(b)* de W. T. Read, Jr., *Dislocations in Crystals*, McGraw-Hill Book Company, New York, NY, 1953.]

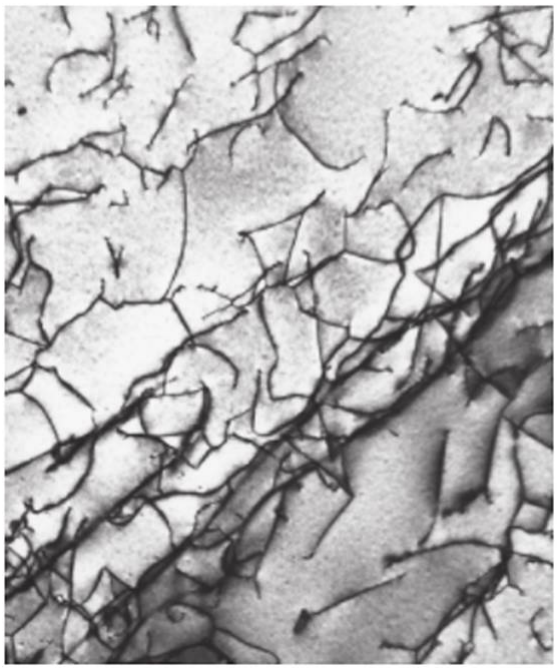



Figura 6.12 Micrografía electrónica de transmisión de una aleación de titanio en la que se aprecian las dislocaciones como líneas oscuras, X50000. (Cortesía de M. R. Plichta, Michigan Technological University).

La magnitud y dirección de la distorsión reticular asociada con una dislocación se ex-
vector de Burgers presan en términos de un vector de Burgers, b. Los vectores de Burgcrs para dislocaciones de cuña y helicoidal se indican, respectivamente, en las Figuras 6.9 y 6.10. La naturaleza de una dislocación (cuña, helicoidal o mixta) se define por las orientaciones relativas de la línea de dislocación y por el vector de Burgers. En la de cuña son perpendiculares (Figura 6.9), mientras que en la helicoidal son paralelos (Figura 6.10), y en la dislocación mixta no son ni perpendiculares ni paralelos. Además, aunque una dislocación cambie de dirección y de naturaleza dentro de un cristal (p. ej., de cuña a mixta y a helicoidal), el vector de Burgers es el mismo en todos los puntos a lo largo de la línea de dislocación. Por ejemplo, todas las posiciones de la dislocación curvada de la Figura 6.11 tienen el vector de Burgers mostrado. En los materiales metálicos, la magnitud del vector de Burgers de una dislocación en una dirección cristalográfica de empaquetamiento compacto, es igual a la distancia interplanar.

Como se indica en la Sección 9.2, la deformación permanente de la mayoría de los materiales cristalinos se produce por el movimiento de las dislocaciones. El vector de Burgers es un elemento de la teoría desarrollada para explicar este tipo de deformación.

Las dislocaciones se pueden observar en materiales cristalinos utilizando técnicas de microscopía electrónica. En la Figura 6.12 se muestra una micrografía electrónica de transmisión de alta magnificación, en la que las lineas oscuras son las dislocaciones.

Prácticamente todos los materiales cristalinos contienen algunas dislocaciones generadas durante la solidificación, durante la deformación plástica y como consecuencia de las tensiones térmicas que resultan del enfriamiento rápido. Las dislocaciones están asociadas a la deformación plástica de los materiales cristalinos, tanto metales como cerámicos, como se comenta en los Capítulos 9 y 14. También se han observado en materiales poliméricos; en la Figura 6.8 se representa esquemáticamente una dislocación helicoidal.

## 6.8 DEFECTOS INTERFACIALES

Los defectos interfaciales son límites que tienen dos dimensiones y normalmente separan regiones de los materiales que tienen diferentes estructuras cristalinas y/o orientaciones cristalográficas. Este grupo de defectos superficiales incluye superficies externas, límites de grano, límites de fase, maclas y defectos de api !amiento.

## Las superficies externas

Uno de los defectos de este tipo más evidentes es la superficie externa a lo largo de la cual termina la estructura de cristal. Los átomos de la superficie no están enlazados con el máximo de vecinos más próximos y, por lo tanto, están en un estado de energía más alto que los átomos de las posiciones internas. Los enlaces no realizados de estos átomos de la superficie aumentan la energía de superficie, expresada en unidades de energía por unidad de superficie (J/nr o erg/cm$^2$). Los materiales tienden a minimizar el área total de la superficie para disminuir esta energía. Por ejemplo, los líquidos adoptan una forma de área mínima y las gotas son esféricas. Por supuesto, esto no es posible en los sólidos, que son mecánicamente rígidos.

## Límites de grano

Otro defecto interfacial en materiales policristalinos es el de límite de grano, que se ha comentado en la Sección 3.9, como la zona que separa dos pequeños granos o cristales que tienen diferentes orientaciones cristalográficas. Un límite de grano se representa esquemáticamente, desde una perspectiva atómica, en la Figura 6.13. En la zona del límite, que suele tener una anchura de varias distancias atómicas, hay un cierto desalineamiento en la transición de la orientación cristalina de un grano con la del grano adyacente.

Existen diversos grados de desalineamiento cristalográfico entre cristales adyacentes (Figura 6.14). Cuando este desajuste de orientación es leve, del orden de unos pocos grados, se denomina *límite de grano de ángulo pequeño.* Este límite se puede describir en términos de distribución de dislocaciones, ya que un límite de grano de ángulo pequeño se forma cuando las dislocaciones de borde están alineadas en la forma que se indica en la Figura 6.14. Suele denominarse *límite de inclinación,* y el ángulo de inclinación, *0,* también se indica en la figura. Cuando el ángulo de inclinación es paralelo al borde de grano, el resultado es un *limite tensionado,* que puede ser descrito por una serie de dislocaciones helicoidales.

A lo largo de un borde de grano, los átomos están enlazados ¡!regularmente (p. ej., los ángulos de enlace son más largos) y, en consecuencia, hay una energía interfacial o de límite de grano similar a la energía de superficie anteriormente descrita. La magnitud de esta energía es función del grado de inclinación, y es tanto mayor cuanto más elevado es el ángulo. Como consecuencia de la existencia de esta energía, los límites de grano son

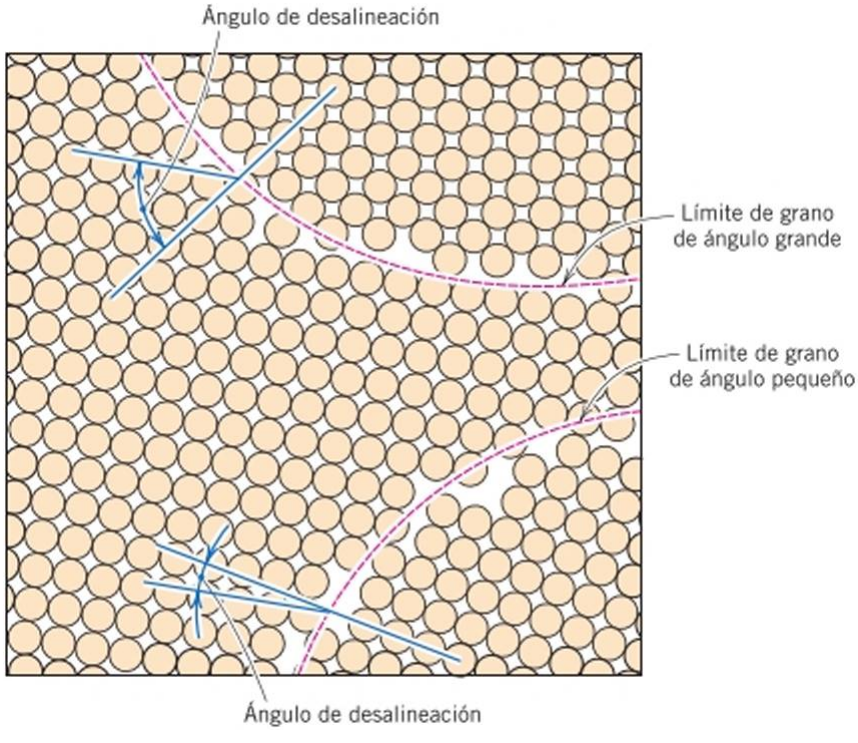



Figura 6.13 Diagrama esquemático que muestra los limites de grano de pequeña y gran inclinación, y las posiciones de los átomos adyacentes.

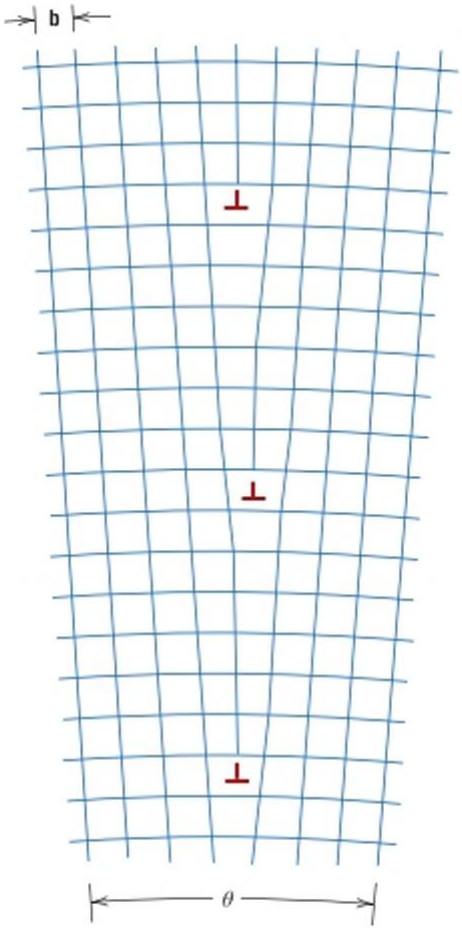



Figura 6.14 Demostración de cómo un límite de inclinación con un ángulo de desorientación *0* es el resultado de una alineación de dislocaciones de borde.

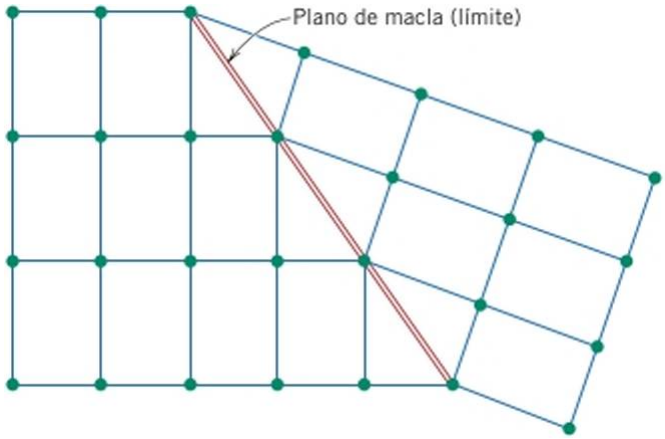



Figura 6.15 Diagrama esquemático que muestra un plano de macla (límite de macla) y las posiciones de los átomos adyacentes (circuios coloreados).

químicamente más reactivos que los propios granos. Además, los átomos de impurezas a menudo se segregan preferentemente a lo largo de estos límites, debido a su superior estado energético. La energía interfacial total es menor en materiales de grandes granos que en las de grano fino, ya que el área total del límite de grano es menor. Así, a temperaturas elevadas los cristales crecen para reducir la energía total de límite de grano, como se explica en la Sección 9.13.

A pesar de esta disposición desordenada de los átomos, y de la ausencia de enlaces completos a lo largo de los límites de grano, un material policristalino es muy fuerte: existen fuerzas de cohesión dentro de los cristales y a través de los límites. Incluso la densidad de una muestra pol¡cristalina es prácticamente idéntica a la de un monocristal del mismo material.

## Límites de fase

Los *límites de fase* existen en materiales multifásicos (Sección 11.3), en los que existe una fase diferente a cada lado del límite. Además, cada una de las fases constituyentes tiene sus propias características físicas o químicas. Como se verá en capítulos siguientes, los límites de fase juegan un papel importante en la determinación de las características mecánicas de algunas aleaciones metálicas multifásicas.

## Límites de macla

Un *limite de macla* es un tipo especial de límite de grano con simetría especular, de manera que los átomos a un lado del límite son como imágenes especulares de los átomos del otro lado (Figura 6.15). La región de material entre estos límites se denomina *macla.* Las maclas

## CONTENIDOS INNOVADORES

### *Catalizadores (y defectos superficiales)*

Un *catalizador* es una sustancia que acelera la velocidad de una reacción química sin participar en la reacción en sí (no se consume). Existe un tipo de catalizador sólido para el cual las moléculas de reactivo gaseoso o en fase líquida se adsorben[9] sobre la superficie catalítica, momento en que ocurre algún tipo de interacción que promueve un incremento en la velocidad de reactividad química. Los lugares de adsorción de un catalizador normalmente son defectos superficiales asociados con planos atómicos. Un enlace interatómico/intermolecular se forma entre una posición de un defecto y una especie molecular adsorbida. Los diversos tipos de defectos superficiales se representan esquemáticamente en la Figura 6.16, e incluyen repisas, torceduras, terrazas, vacantes, y átomos adyacentes individuales (es decir, átomos adsorbidos en la superficie).

Un uso importante de los catalizadores se centra en los convertidores catalíticos de los automóviles, que reducen las emisiones de gases de escape contaminantes, tales como monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrógeno ($NO_X$, donde x es variable), y los hidrocarburos no quemados. (Véase el capítulo diagramas de apertura y fotografía para este capítulo.) El aire se introduce en las emisiones de escape del motor de un automóvil y, a continuación, esta mezcla de gases pasa sobre el catalizador, que adsorbe moléculas CO, $NO_V$ y $O_2$ en su superficie. Los $NO_V$ se disocian en átomos de N y O, mientras que el O? se disocia en sus especies atómicas. Los pares de átomos de nitrógeno se combinan para formar moléculas de $N_2$ y el monóxido de carbono se oxida para formar dióxido de carbono ($CO_2$). Además, cualquier resto de hidrocarburo no combustionado se oxida también a $CO_2$ y $H_2O$.

Uno de los materiales utilizados como catalizador para esta aplicación es $(Ce_{0.5}Zr_{0>5})O_2$. La Figura 6.17 es una micrografía electrónica de transmisión de alta resolución que muestra varios monocristales de este material. La resolución de esta micrografía permite apreciar átomos individuales, así como algunos de los defectos recogidos en la Figura 6.16. Estos defectos superficiales actúan como centros de adsorción de las especies atómicas y moleculares indicados en el párrafo anterior. En consecuencia, las reacciones de disociación, combinación y de oxidación que implican estas especies se facilitan y el contenido de las especies contaminantes en los gases de escape (CO, $NQ_V$ y restos de hidrocarburo) se reduce significativamente.

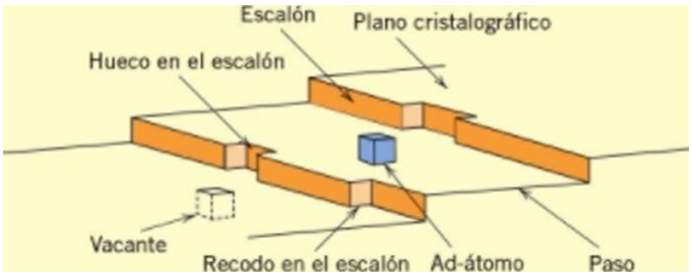



Figura 6.16 Representación esquemática de los defectos superficiales que son potenciales lugares de adsorción para la catálisis. Los lugares de átomos individuales se representan como cubos.

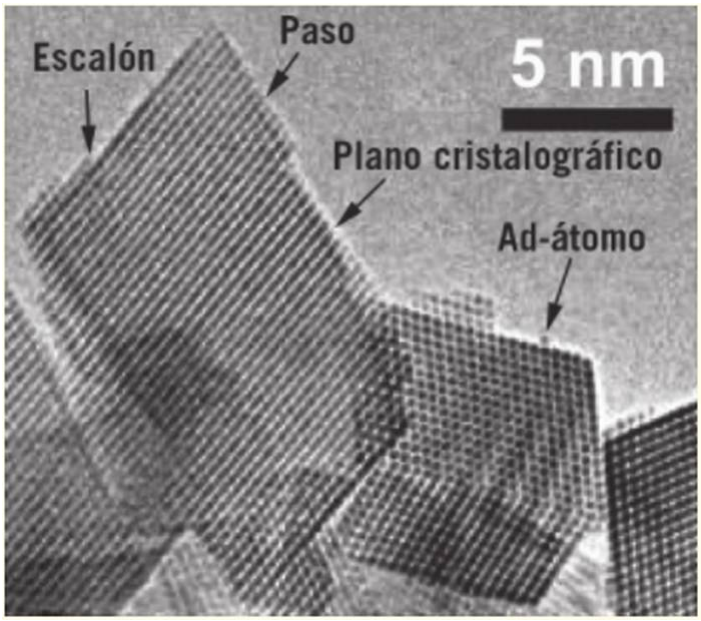



Figura 6.17 Micrografía electrónica de transmisión de alta resolución en la que se puede observar monocristales de $(Ce_5\ ''Zr_{0.5})O_2$, que se utilizan en convertidores catalíticos para automóviles. En los cristales se observan los defectos superficiales representados esquemáticamente en la Figura 6.16. [De W. J. Stark, L. Madlcr, M. Macicjevvski, S. E. Pratsinis y A. Baiker, "Flame-Synthesis of Nanocrystalline Ceria/Zirconia: Effect of Carricr Liquid", *Cheni. Comm.,* 588-589 (2003). Reproducción autorizada por The Royal Society of Chemistry].

[9]*Adsorción* es la adhesión de moléculas de gas o liquido a una superficie sólida. No debe confundirse con *absorción,* que es la asimilación de moléculas en un sólido o líquido.

son el resultado de desplazamientos atómicos que se producen a partir de esfuerzos de cizalla aplicados (maclas mecánicas) y se forman también durante los tratamientos térmicos de recocido posteriores a la deformación (maclas de recocido). El maclado se produce en un plano cristalográfico definido y en una dirección específica, dependientes ambos de la estructura cristalina. Las maclas de recocido se encuentran típicamente en los metales que tienen estructura cristalina FCC, mientras que las maclas mecánicas se observan mayoritariamente en metales BCC y HCP. El significado de las maclas mecánicas en el proceso de deformación se comenta en la Sección 9.7. Maclas de recocido se observan en la fotomicrografía de una muestra de latón policristalino de la Figura 6.19c. Las maclas correspondientes a estas regiones tienen trazos relativamente rectos y paralelos, y un contraste visual diferente al de las regiones no macladas de los cristales en los que se encuentran. En la Sección 6.12 se discute acerca de la variedad de contrastes tcxturalcs de esta microfotografía.

### Otros defectos interfaciales

Otros defectos superficiales posibles son las fallas de api !amiento y las paredes de dominio ferromagnético. Las fallas de api !amiento se encuentran en metales FCC cuando se interrumpe la secuencia de apilamiento de planos compactos, ABCABCABC... (Sección 4.17). En los materiales ferromagnéticos y fcrrimagnéticos, el límite que separa las regiones con diferentes direcciones de magnetización se denomina *pared de dominio,* y se comenta en la Sección 21.7.

Cada uno de los defectos tratados en esta sección está asociado a una energía superficial, cuya magnitud depende del tipo de límite y que varía de un material a otro. Normalmente, la energía superficial es mayor para las superficies externas y menor para las paredes de dominio.

***Autoevaluacion 6.5*** La energía superficial de un monocristal depende de su orientación cristalográfica. Esta energía, ¿aumenta o disminuye, con un aumento en la densidad planar? ¿Por qué?

(Respuesta en www.reverte.com microsites caliister2e).

## 6.9 DEFECTOS VOLUMÉTRICOS

En todos los materiales sólidos existen otros defectos que son mucho mayores que los descritos. Son los poros, grietas, inclusiones extrañas y otras fases. Se introducen normalmente durante las etapas de fabricación y procesamiento. Algunos de estos defectos y sus efectos sobre las propiedades de los materiales se analizan más adelante.

## 6.10 VIBRACIONES ATÓMICAS

vibración atómica

Cada átomo en un material sólido cristalino vibra muy rápidamente alrededor de su posición de red. Estas vibraciones atómicas se consideran imperfecciones o defectos. En un momento determinado, no todos los átomos vibran con la misma frecuencia y amplitud ni con la misma energía. A una temperatura dada, existe una distribución de energías de los átomos constituyentes en torno a una energía media. La energía de vibración de cualquier átomo específico también varía de una manera aleatoria con el tiempo. Con el aumento de la temperatura, la energía media se incrementa y, de hecho, la temperatura de un sólido es en realidad una medida de la actividad vibratoria media de átomos y moléculas. A temperatura ambiente, una frecuencia vibracional típica es del orden de $10^{13}$ vibraciones por segundo, mientras que la amplitud es de unas pocas milésimas de nanómetro.

Muchas de las propiedades y procesos en los sólidos son manifestaciones de este movimiento atómico vibracional. Por ejemplo, la fusión se produce cuando las vibraciones son lo suficientemente vigorosas como para romper un gran número de enlaces atómicos. Una discusión más detallada de las vibraciones atómicas y su influencia en las propiedades de los materiales se presenta en el Capítulo 20.

# El examen microscópico

## 6.11 CONCEPTOS BÁSICOS DE MICROSCOPÍA

A veces conviene examinar los elementos estructurales y defectos que influyen en las propiedades de los materiales. Algunos elementos estructurales son de dimensiones *macroscópicas,* es decir, suficientemente grandes para ser observados a simple vista. Por ejemplo, la forma y el tamaño o diámetro medio de los granos de una muestra pol ¡cristalina son características estructurales importantes. A menudo los granos macroscópicos se aprecian en los postes de alumbrado público de aluminio, o en las barandas de autopista. En la superficie de la sección del lingote de cobre que se muestra en la Figura 6.18 son claramente visibles los granos, relativamente grandes, que tienen diferentes texturas. Sin embargo, en la mayoría de los materiales los granos constituyentes son de dimensiones *microscópicas,* con diámetros que pueden ser del orden de mieras,"[1] y sus detalles se deben investigar utilizando algún tipo de microscopio. El tamaño y la forma de los granos son sólo dos características de la microestructura; estas y otras características microcstructuralcs se comentan en los capítulos siguientes.

microestructura

Microscopios ópticos y electrónicos de barrido se utilizan habitualmente en microscopía y son una gran ayuda en la investigación de las características microestructurales de todo tipo de materiales. Algunas de estas técnicas emplean equipos fotográficos en conjunción con el microscopio, y la fotografía en la cual se graba la imagen se llama microfotografía. Actualmente muchas imágenes microcstructuralcs son generadas o mejoradas por ordenador.

microscopía

microfotografía

El examen microscópico es una herramienta muy útil en el estudio y caracterización de materiales. Algunas aplicaciones importantes de los exámenes microestructurales son las siguientes: asegurar la comprensión de la relación entre propiedades y estructura (y defectos), predecir las propiedades de los materiales una vez establecidas estas relaciones, diseñar aleaciones con nuevas combinaciones de propiedades, determinar si un material ha sido tratado térmicamente de manera correcta y determinar el modo de fractura mecánica. A continuación se discuten diversas técnicas que se utilizan habitualmente en este tipo de investigaciones.

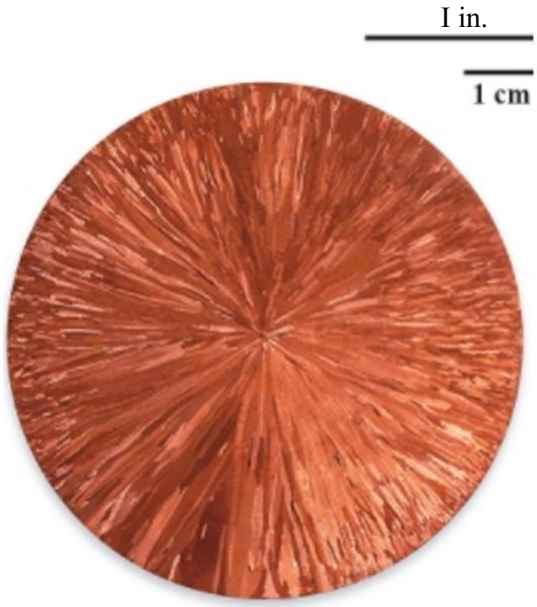



Figura 6.18 Sección transversal de un lingote de cobre cilindrico. Pueden observarse pequeños granos (cristales) columnares, de forma alargada, que se extienden radialmente desde el centro hacia fuera.

[1]"Una miera (!xm), a veces denominada un míczwíc/n), es $10^{-6}$m.

## 6.12 TÉCNICAS MICROSCÓPICAS

### Microscopía óptica

En *microscopía óptica* se utiliza la luz para estudiar la microestructura: los sistemas ópticos y la iluminación son sus elementos básicos. En los materiales que son opacos a la luz visible (todos los metales y muchos cerámicos y polímeros), sólo se observa la superficie de las muestras y la luz del microscopio se utiliza en reflexión. Las distintas regiones de la microestructura originan diferencias en la reflexión y éstas generan contrastes en la imagen. Este tipo de microscopios ópticos se denominan *metalográficos,* ya que se desarrollaron para la observación de metales.

Normalmente se necesita una preparación cuidadosa para revelar los detalles importantes de la microestructura. En primer lugar, la superficie de la muestra se ha de desbastar y pulir para alcanzar un acabado liso semejante a un espejo (especular). Esto se logra mediante el uso de papeles y polvos abrasivos sucesivamente más finos. La microestructura se revela tratando la superficie con un reactivo químico apropiado en un procedimiento denominado *ataque.* La reactividad química de los cristales de materiales monofásicos depende de la orientación cristalográfica. En consecuencia, en una muestra policristalina, las características de ataque varían de un grano a otro. En la Figura 6.19/) se muestra cómo se refleja la luz que incide perpendicularmente en tres granos, cada uno con una orientación diferente. La Figura 6.1describe la estructura superficial observada con el microscopio. El brillo o la textura de cada grano depende de sus propiedades de reflectancia. En la Figura 6.19c se muestra la fotomicrografía de una probeta policristalina.

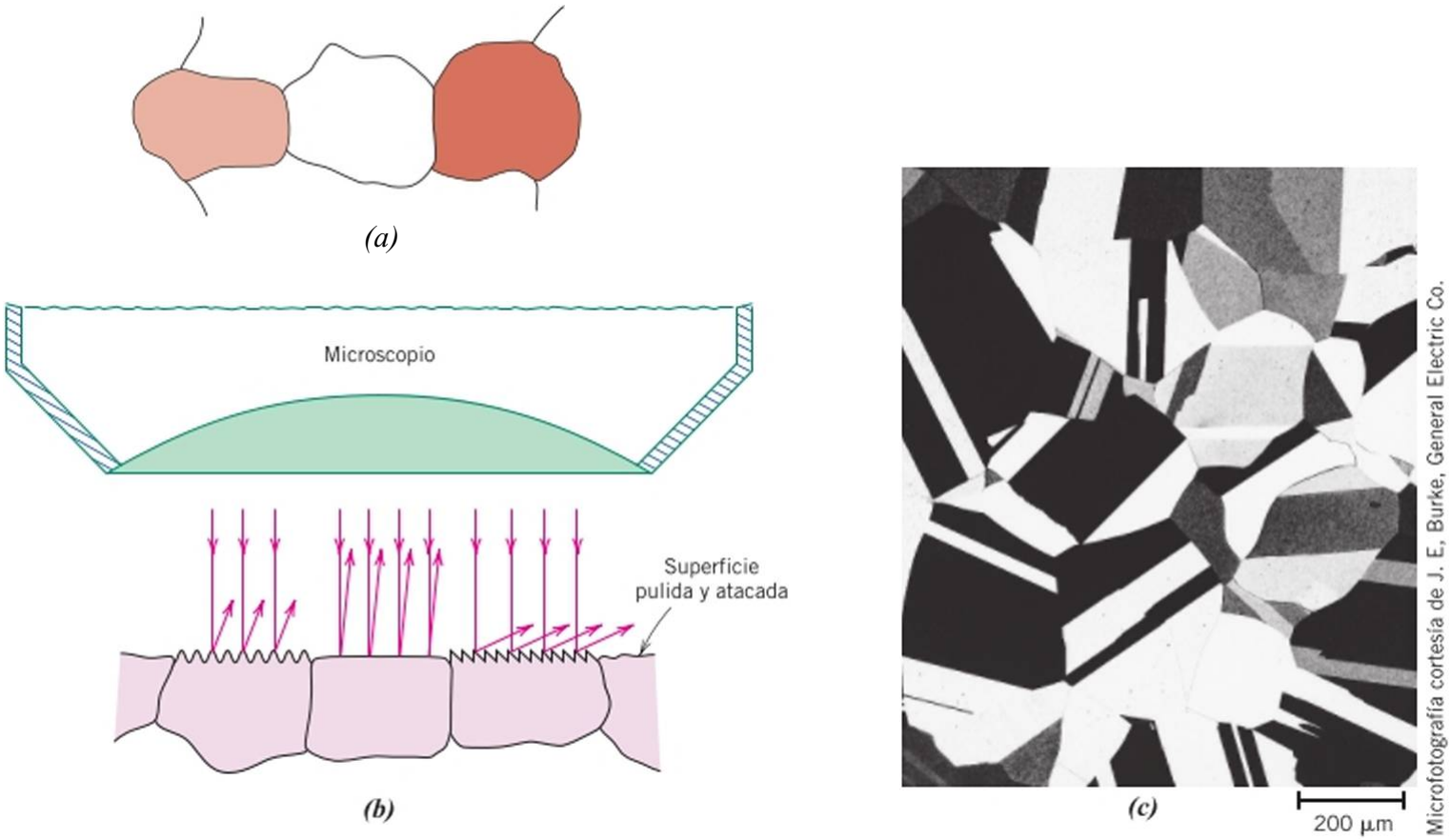



Figura 6.19 (</) Granos pulidos y atacados que aparecerían en una observación con microscopio óptico, (/>) Sección que muestra cómo las características de ataque y la textura de la superficie resultante puede variar en cada grano, debido a diferencias en la orientación cristalográfica, (c) Micro fotografía de una muestra de latón policristal ino, X60.

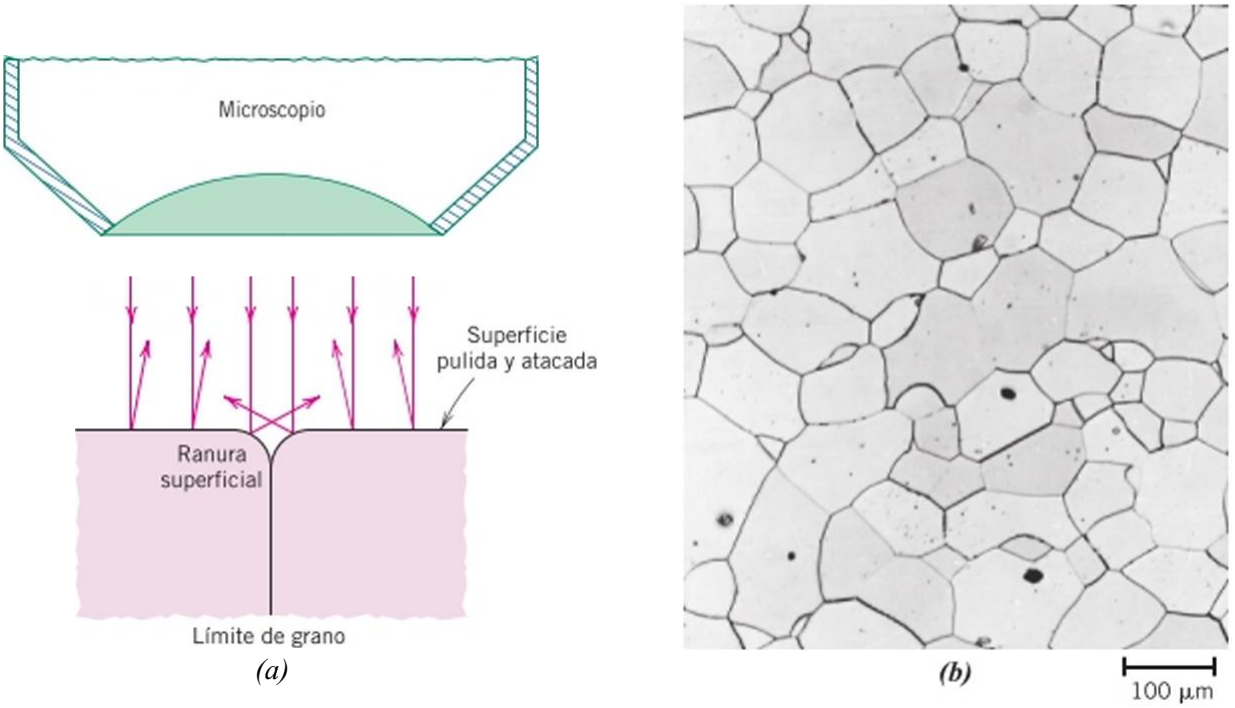



Figura 6.20 *(a)* Sección de un limite de grano y la ranura superficial producida por el ataque. Se indican también las características de reflexión de luz en la zona de la ranura, *(b)* Microfotografía de la superficie de una aleación de hierro-cromo policristalina. pulida y atacada, en la que los límites de grano aparecen como líneas oscuras, X100.
[Fotomicrografía cortesía de L. C. Smith y C. Brady, National Bureau of Standards, Washington, DC (ahora National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD)].

A consecuencia del ataque se forman pequeños surcos a lo largo de los limites de grano, ya que los átomos de las zonas de límites de grano son químicamente más activos y se disuelven con mayor facilidad que los que están dentro de los granos. Estos surcos se distinguen claramente bajo un microscopio porque reflejan la luz con un ángulo diferente del de los granos, como se muestra en la Figura 6.20¿/. La Figura 6.20/? es una fotomicrografía de una muestra policristalina en la que los surcos de los limites de grano se evidencian como líneas oscuras.

Cuando se examina la microestructura de una aleación bifásica, se elige un reactivo que produce una textura diferente para cada fase de manera que las diferentes fases se pueden distinguir con facilidad.

## Microscopía electrónica

El límite superior de aumentos del microscopio óptico es de aproximadamente X2000. En consecuencia, algunos elementos estructurales son demasiado finos o pequeños para su observación mediante microscopía óptica. En estas circunstancias se puede utilizar el microscopio electrónico, que permite aumentos mucho mayores.

La imagen de la estructura observada se genera utilizando haces de electrones en lugar de radiación de luz. Según la mecánica cuántica, un electrón de alta velocidad actúa como una onda, cuya longitud es inversamente proporcional a su velocidad. Los electrones acelerados a elevados voltajes pueden alcanzar longitudes de onda del orden de 0,003 nm (3pm). Estos microscopios tienen grandes aumentos y elevado poder resolutivo como consecuencia de las cortas longitudes de onda de los haces de electrones. Las lentes magnéticas focalizan el haz de electrones y forman la imagen. La geometría de los componentes del microscopio es esencialmente igual que la de los sistemas ópticos. Los haces de electrones, en los microscopios electrónicos, pueden ser de transmisión y de reflexión.

### *Microscopía electrónica de transmisión*

**microscopio electrónico de transmisión**

La imagen observada en un microscopio electrónico de transmisión (TEM, *Transmission Electron Microscopy)* está formada por un haz de electrones que pasa a través de la muestra. Los detalles de las características microestructurales internas son apreciables y los contrastes en la imagen se producen por diferencias en la dispersión del haz o por la difracción producida entre los diversos elementos de la microcstructura o defecto. Dado que los materiales sólidos absorben los haces de electrones, la probeta a examinar se ha de preparar en forma de una lámina muy delgada, que asegure la transmisión de una fracción apreciable del haz incidente a través de ella. El rayo transmitido se proyecta sobre una pantalla fluorescente, o una película fotográfica, a fin de conseguir la imagen. Con la microscopía electrónica de transmisión se pueden alcanzar aumentos de hasta X 1 000000, que se utilizan con frecuencia para estudiar dislocaciones.

### *Microscopía electrónica de barrido*

**microscopio electrónico de barrido (SEM)**

Una herramienta de investigación más reciente y extremadamente útil es el microscopio electrónico de barrido (SEM, *Scanning Electron Microscopy).* La superficie de una muestra a examinar se escanea con un haz de electrones incidentes, y se recoge el haz reflejado (o *retrodispersadó)* a la misma velocidad de escaneo en un tubo de rayos catódicos (CRT). La imagen en la pantalla, que puede fotografiarse, representa las características de la superficie de la muestra. No es necesario que la superficie de la muestra esté pulida y atacada, pero ha de ser conductora de la electricidad. Si no lo es, se aplica un revestimiento metálico muy delgado. Los aumentos pueden ir desde X10 hasta más de X50000 y también se alcanzan grandes profundidades de campo. El equipo accesorio permite el análisis cualitativo y semicuantitativo de la composición elemental de áreas superficiales muy localizadas.

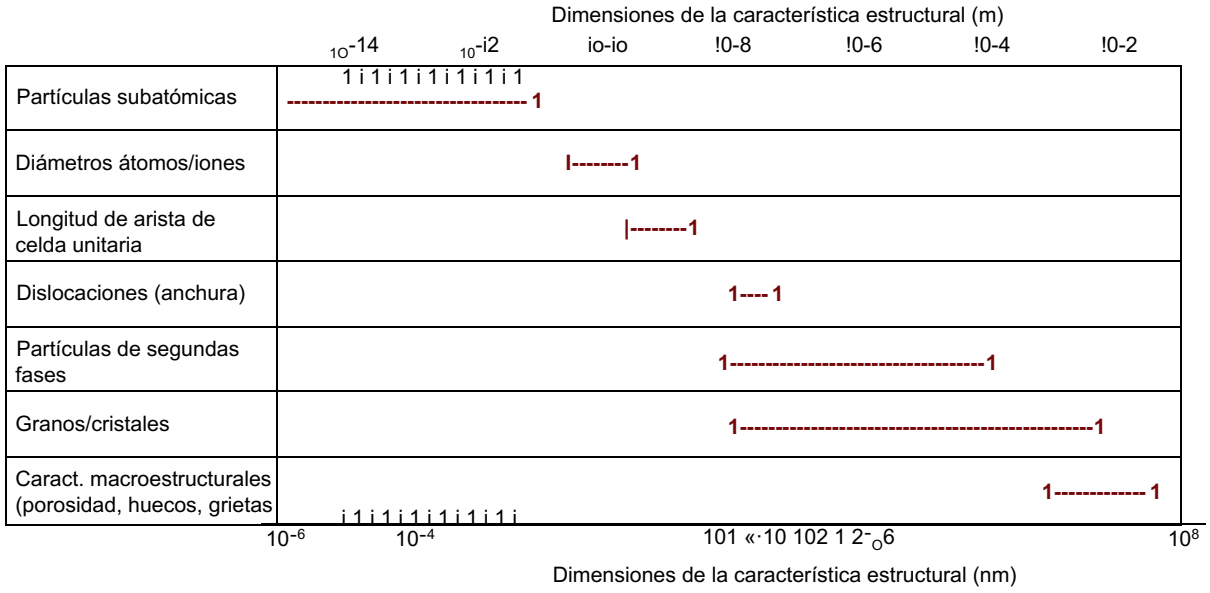
## Microscopía de sonda de barrido

**microscopio de sonda de barrido (SPM)**

En las últimas dos décadas, el campo de la microscopía ha experimentado una revolución con el desarrollo de una nueva familia de microscopios de sonda de barrido. El microscopio de sonda de barrido (SPM, *Scanning Prohe Microscopy),* del que hay diversas variedades, difiere de microscopios ópticos y electrónicos en que no se utiliza ni luz ni electrones para formar una imagen. En este caso, el microscopio genera un mapa topográfico, en una escala atómica, que es una representación de características superficiales de la muestra que se examina. Algunas características que diferencian el SPM de otras técnicas microscópicas se indican a continuación:

- Permite el examen a escala nanométrica, ya que se consiguen aumentos de XI $O^9$ y resoluciones mucho mejores que con otras técnicas microscópicas.
- Se generan imágenes tridimensionales, que proporcionan información topográfica de interés.
- Algunos SPM pueden funcionar en una variedad de entornos (p. ej., vacío, aire, líquido). Así, una muestra en particular puede ser examinada en su entorno más adecuado.

Los microscopios de sonda de barrido emplean una pequeña sonda con una punta muy afilada que se coloca muy próxima a la superficie de la muestra (distancia del orden de un nanómetro) y escanea la superficie. Durante la exploración, la sonda experimenta desviaciones perpendiculares a este plano, en respuesta a interacciones electrónicas, o de otro tipo, entre la superficie de la sonda y la muestra. Los movimientos en la superficie del plano y fuera del plano de la sonda se controlan por componentes cerámicos piezoeléctricos (Sección 19.25) que tienen resoluciones nanométricas. Los movimientos de la sonda se controlan electrónicamente y se transfieren y almacenan en un ordenador, que luego genera la imagen de la superficie tridimensional.



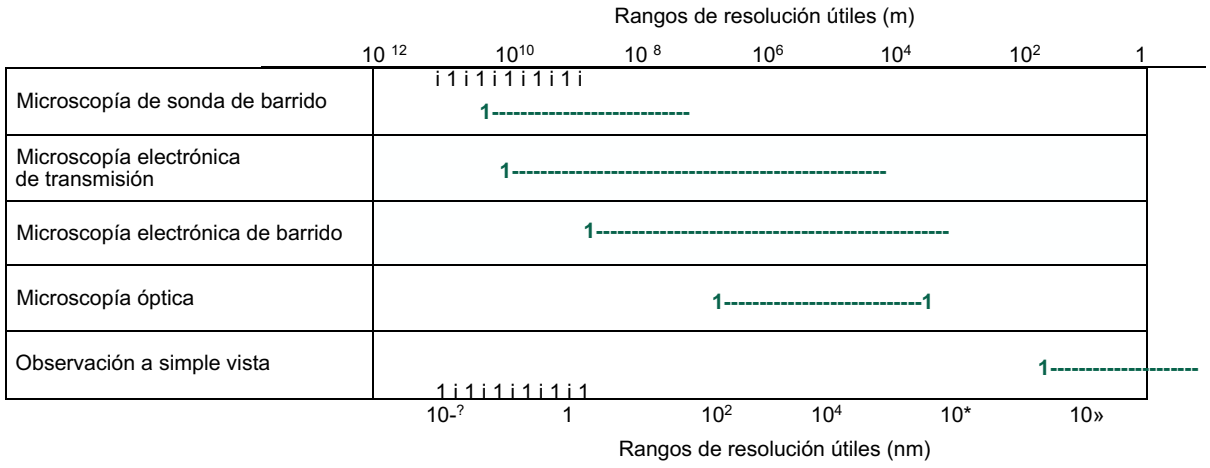




Figura 6.21 *(a)* Diagrama de barras que muestra rangos de varias características estructurales de los materiales. (/>) Gráfico de barras que muestra los rangos útiles de resolución para las cuatro técnicas microscópicas comentadas en este capítulo, además de la observación a simple vista. (Cortesía del Prof. Sidnei Paciornik, DCMM PUC-Río, Rio de Janeiro, Brasil, y el Prof. Carlos Pérez Bergmann, Universidad Federal de Rio Grande del Sur, Pono Alegre, Brasil).

Los nuevos SPM permiten el examen superficial de los materiales a nivel atómico y molecular, y han proporcionado una gran cantidad de información acerca de diversos materiales, desde chips de circuitos integrados a moléculas biológicas. De hecho, la llegada de SPM ha ayudado a iniciar la era de los *nanomateriales* (materiales cuyas propiedades son diseñadas por la ingeniería de estructuras atómicas y moleculares).

La Figura 6.21a presenta un gráfico de barras (con las abscisas en escala logarítmica) que muestra rangos dimensionales para varios tipos de estructuras que se encuentran en los materiales. Los rangos de resolución dimensional útiles para las diversas técnicas microscópicas comentadas en este capítulo (más la observación a simple vista) se presentan en el gráfico de barras de la Figura 6.2*b.* Para tres de estas técnicas (SPM, TEM y SEM), el valor de resolución superior no está impuesto por las características de la microscopía y, por tanto, es algo arbitrario y no está bien definido. Además, comparando las Figuras 6.2 la

y 6.21/?, es posible decidir qué técnicas microscópicas son las adecuadas para el examen de cada tipo de estructura.

## 6.13 DETERMINACIÓN DEL TAMAÑO DE GRANO

tamaño de grano

El tamaño de grano se determina a menudo cuando se consideran las propiedades de los materiales policristalinos y monofásicos. Es importante darse cuenta de que, para cada material, los granos constitutivos tienen una variedad de formas y una distribución de tamaños. El tamaño de grano se puede especificar en términos de diámetro medio y se han desarrollado numerosas técnicas para medir este parámetro.

Inicialmcntc, la determinación del tamaño de grano se realizaba manualmente, utilizando microfotografias. Actualmente la mayoría de las técnicas son automatizadas, utilizan imágenes digitales y analizadores de imagen con la capacidad de grabar, detectar y medir con precisión las características de una microestructura (es decir, recuentos de intercepción de granos, longitudes de límite de grano y áreas de granos).

Se describen brevemente dos técnicas comunes de determinación de tamaño de grano: (1) la *intercepción lineal* (contando el número de intersecciones de límites del grano con unas líneas rectas) y (2) *comparación* (comparando estructuras de grano con cartas de referencia basadas en áreas de grano, es decir, número de granos por unidad de superficie). La exposición de estas técnicas se hace desde la perspectiva manual (utilizando fotomicrografías).

En el método de intersección lineal se dibujan líneas al azar sobre varias microfotografias que muestran la estructura de grano (todas con la misma ampliación). Los límites de grano que cortan las líneas se cuentan. La suma del número total de intersecciones se representa por P, y la longitud total de todas las líneas por $L_j$. La longitud media de intercepción € (a espacio real, es decir, sin aumento, a X1) es una medida del diámetro de grano, y se puede determinar mediante la siguiente expresión:

$$\{ = \frac{L_T}{PM} \tag{6.19}$$

donde Af es la magnificación.

El método de comparación para la determinación de tamaño de grano fue ideado por la American Society for Testing Materials (ASTM)." La ASTM ha preparado varias tablas de comparación estándar, todas con diferentes tamaños de grano medio, y con micro fotografías tomadas con una ampliación de X 100. A cada gráfico se le asigna un número que va de 1 a 10 y que indica el *número de tamaño de grano.* La muestra metálica se prepara adecuadamente para revelar la estructura del grano, y se fotografía. El tamaño de grano se expresa como el número de la carta con la que la fotografía tiene mayor coincidencia. Por tanto, esta técnica considera una determinación visual relativamente simple. El número de tamaño de grano se utiliza mucho en la especificación de los aceros.

La asignación del número de tamaño de grano a estas cartas es el siguiente: Sea $G$ el número de tamaño de grano, y $n$ el número medio de granos por pulgada cuadrada, con una ampliación de XI00. Estos dos parámetros están relacionados entre sí a través de la expresión[12]

Relación entre el número de tamaño de grano ASTM y el número de granos por pulgada cuadrada (XI00)

$$n = 2^{G\sim'} \tag{6.20}$$

[1]ASTM Standard El 12, “Standard Test Methods for Determining Average Grain Size”.

[12]Hay que indicar que en esta edición el símbolo $n$ reemplaza el símbolo ;V de ediciones anteriores. También, en la Ecuación 6.20, se utiliza $G$ en lugar de la anterior $n$. La Ecuación 6.20 es la notación estándar que se utiliza actualmente en la literatura.

Para microfotografías tomadas a aumentos distintos de X100 es necesario usar la siguiente forma modificada de la Ecuación 6.20:

■"ísf -

En esta expresión, $n_M$ es el número de granos por pulgada cuadrada, con una magnificación de ***M.*** Además, la inclusión del termino (A/71OO)$^2$ indica que, mientras que la magnificación es un parámetro de longitud, el área se expresa en términos de unidades de longitud al cuadrado. Como consecuencia, el número de granos por unidad de área aumenta con el cuadrado del aumento de la magnificación.

Las expresiones que relacionan longitud media de intercepción con el número de tamaño de grano ASTM, son:

$$G = -6{,}6457 \log f - 3{,}298 \text{ (para F en mm)} \tag{6.22}$$

En este punto vale la pena discutir la representación de la magnificación (es decir, magnificación lineal) para una micrografia. A veces la ampliación se especifica en la leyenda de la micrografía (p. ej., "X60" en la Figura 6.196); esto significa que la micrografía representa una ampliación de 60 veces de la muestra a tamaño real. Las barras de escala también se utilizan para expresar el grado de magnificación. Una barra de escala es una línea recta (generalmente horizontal), ya sea superpuesta sobre la imagen o próxima a la micrografía. La barra suele indicar una longitud, normalmente expresada en mieras, y esc valor representa la distancia ampliada que corresponde a la longitud de la línea de escala. Por ejemplo, en la Figura 6.206, la barra de escala se encuentra debajo de la esquina inferior derecha de la micrografía; su notación "100 pm" indica que la longitud de la barra de escala se correlaciona con 100 pm.

Para calcular la ampliación de una barra de escala se puede utilizar el siguiente procedimiento:

1. Medir la longitud de la barra de escala en milímetros con una regla.
2. Convertir esta longitud a mieras, multiplicando por 1000 el valor del paso (1), porque hay 1000 mieras en un milímetro.
3. Magnificación ***M*** es igual a

$$M = \frac{\text{longitud de escala de medición (convertida a mieras)}}{\text{número que aparece en la barra de escala (en mieras)}} \tag{6.23}$$

Por ejemplo, para la Figura 6.206, la longitud de escala medida es de, aproximadamente, 10 mm, que es equivalente a (10 mm)(1000 pm/mm) = 10000 pm. Puesto que la longitud de la barra de escala es de 100 pm, el aumento es igual a

$$M = \frac{10\,000 \text{ pm}}{100 \text{ pm}} \quad \text{xlOO}$$

Este es el valor indicado en la leyenda de la figura.

Z----------

r ***Autoevaíuacion 6.6*** El número de tamaño de grano ***(G*** de la Ecuación 6.20), ¿aumenta o disminuye cuando se reduce el tamaño de los granos? ¿Por qué?

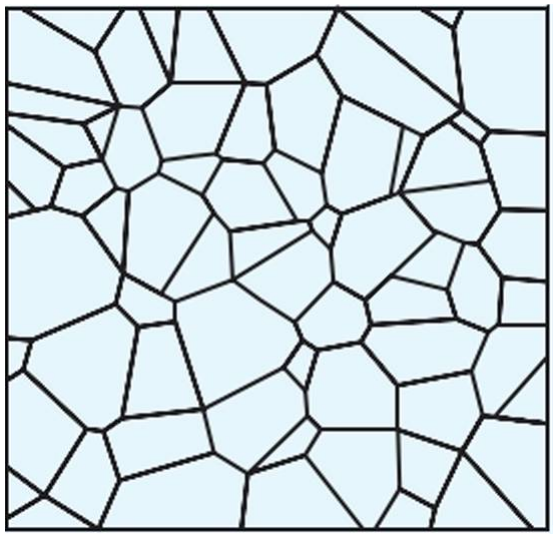
(Respuesta en www.reverte.com microsites callister2e).

## PROBLEMA RESUELTO 6.7

### Cálculos de tamaño de grano ASTM y con método de intercepción

La figura adjunta es una micrografia esquemática que representa la microestructura de algún metal hipotético. Determine lo siguiente:

(a) La longitud media de intercepción.
(b) El número de tamaño de grano ASTM, G, utilizando la Ecuación 6.22.



i---------- 1
100 |xm

*Solución*

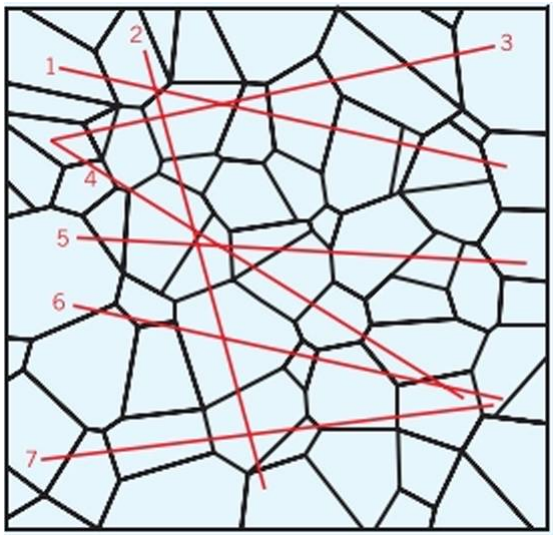
(a) En primer lugar, determinar el aumento de la micrografia utilizando la Ecuación 6.23. Al medir la longitud de la barra de escala se encuentra que es de 16 mm, que es igual a 16000 pm, y dado que el número de la barra de escala es de 100 pm, el aumento es

$$M = \frac{16\,000 \text{ pm}}{100 \text{ pm}} \quad *160$$

La figura adjunta es la misma micrografia anterior pero con siete líneas rectas (en rojo) numeradas.

La longitud de cada linca es de 50 mm y, por tanto, la longitud total de líneas ($L_T$ en la Ecuación 6.19) es

(7 líneas) (50 mm /línea) = 350 mm




I---------- 1
100 p.m

A continuación se indica, tabulado, el número de intersecciones de límites de grano para cada línea:

| Número de linca | Número de intersecciones de límites de grano |
|---|---|
| 1 | 8 |
| 2 | 8 |
| 3 | 8 |
| 4 | 9 |
| 5 | 9 |
| 6 | 9 |
| 7 | 7 |
| Total | 58 |

Por lo tanto, si $L_T$= 350 mm, $P$ = 58 intersecciones de límite de grano, y la magnificación A/ = XI60, la longitud media de intercepción € (en milímetros a tamaño real), según la Ecuación 6.19, es igual a

$$\text{í} = \frac{}{PM}$$

$$\frac{350 \text{ mm}}{(58 \text{ intersecciones del límite del grano})(^{x}160)} = 0{,}0377 \text{ mm}$$

(b) El valor de $G$ se determina mediante la sustitución de este valor para € en la Ecuación 6.22, por tanto,

$$G = - 6{,}6457 \log ? - 3{,}298$$
$$= (-6{,}6457) \log(0{,}0377) - 3{,}298$$
$$= 6{,}16$$

## RESUMEN

**Defectos puntuales en los metales**

- Defectos puntuales son los relacionados con una o dos posiciones atómicas; estos incluyen vacantes (o sitios de red vacantes) y autointersticiales (átomos de acogida que ocupan los sitios intersticiales).
- El número de vacantes en equilibrio depende de la temperatura, según la Ecuación 6.1.

**Defectos puntuales en cerámicos**

- Con respecto a los defectos puntuales atómicos en cerámicos, es posible que existan intersticiales y vacantes de aniones y cationes (Figura 6.2).
- Las cargas eléctricas están asociados con defectos puntuales atómicos en materiales cerámicos, los defectos algunas veces ocurren en pares como (p. ej. defectos Frenkel y Schottky) a fin de mantener la neutralidad de carga.
- Una cerámica estequiométrica es aquella en que la relación de cationes y aniones es exactamente la misma que predice la fórmula química.
- Es posible la existencia de materiales no cstcquiomctricos si alguno de los iones puede tener más de un estado iónico, por ejemplo $Fe_{(1-v>}0$ para $Fe^2$ y $Fe^{3'}$.
- La adición de átomos de impurezas puede originar la formación de soluciones sólidas sustitucionales o intersticiales. En las soluciones sólidas sustitucionales, un átomo de impureza sustituirá al átomo huésped que es más similar en sentido eléctrico.

**Las impurezas en sólidos**

- Una aleación es una sustancia metálica compuesta de dos o más elementos.
- Una solución sólida se puede formar cuando se añaden átomos de impurezas a un sólido, en cuyo caso se conserva la estructura cristalina original y no se forman nuevas fases.
- Para las soluciones sólidas sustitucionales, los átomos de impurezas sustituyen átomos de la red.
- Las soluciones sólidas intersticiales se forman cuando átomos de impureza, relativamente pequeños, ocupan lugares intersticiales entre los átomos de la red.
- En soluciones sólidas sustitucionales sólo es posible una solubilidad aprcciablc cuando los diámetros atómicos y las electronegatividades de ambos tipos de átomos son similares, cuando ambos elementos tienen la misma estructura cristalina y cuando los átomos de impurezas tienen la misma valencia (o menor) que el material anfitrión.

**Defectos puntuales en polímeros**

- Aunque el concepto de defecto puntual en polímeros es diferente que en metales y cerámicos, se han encontrado vacantes, átomos intersticiales, átomos/iones de impureza y grupos de átomos/iones como defectos en regiones cristalinas.
- Otros defectos incluyen extremos de cadenas, cadenas que cuelgan y sueltas, y dislocaciones (Figura 6.8).

**Especificación de la composición**

- La composición de una aleación se puede especificar en porcentaje en peso (sobre la base de la fracción de masa, según las Ecuaciones 6.6a y 6.6b) o en porcentaje de átomos (sobre la base de la fracción de moles o átomos, según las Ecuaciones 6.8a y 6.8b).
- Existen expresiones que permiten la conversión de porcentaje en peso a porcentaje en átomos (Ecuación 6.9a) y viceversa (Ecuación 6.10a).

- Los cálculos de densidad media y peso atómico medio de una aleación bifásica son pueden realizar con las ecuaciones 6.13a, 6.13b. 6.14a y 6.14b, citadas en este capítulo.

**Defectos líneales-Dislocaciones**

- Las dislocaciones son defectos cristalinos unidimensionales, de los cuales hay dos tipos puros: de cuña y helicoidal.
  - Una dislocación de cuña puede ser considerada, en términos de la distorsión de red, como el extremo de un semiplano adicional de átomos.
  - Una dislocación helicoidal es como una rampa helicoidal plana.
  - En las dislocaciones mixtas se encuentran componentes de ambas (de cuña/helicoidal).
- La magnitud y dirección de la distorsión reticular asociada a una dislocación se especifica con su vector de Burgers.
- Las orientaciones relativas del vector de Burgers y la linca de dislocación son (1) perpendicular para la dislocación de cuña, (2) paralelo para la dislocación helicoidal, y (3) ni perpendicular ni paralelo para las mixtas.

**Defectos superficiales**

- En la vecindad de un límite de grano (que tiene la anchura de varias distancias atómicas), hay una cierta falta de coincidencia atómica entre dos granos adyacentes que tienen diferentes orientaciones cristalográficas.
- Para un límite de grano de ángulo grande, el ángulo de desalineación entre los cristales es relativamente grande; para los límites de grano de ángulo pequeño, este ángulo es relativamente pequeño.
- A través de un límite de macla, los átomos de un lado residen en posiciones especulares a las de los átomos del otro lado.

**Técnicas microscópicas**

- La microestructura de un material consiste en defectos y elementos estructurales de dimensiones microscópicas. La microscopía es la observación de la microestructura utilizando algún tipo de microscopio.
- Tanto los microscopios ópticos como los electrónicos se emplean, generalmente, combinados con equipos fotográficos.
- Para cada tipo de microscopio son posibles modos de transmisión y reflexión; la preferencia viene dada por la naturaleza de la muestra, así como por el elemento estructural o defecto a examinar.
- Con el fin de observar la estructura de grano de un material policristalino utilizando un microscopio óptico, la superficie de la muestra debe ser desbastada y pulida para obtener un acabado especular. Se debe aplicar algún tipo de reactivo químico (reactivo de ataque) para revelar los límites de grano o poner de manifiesto la variedad de características de reflectancia de luz para los granos constitutivos.
- Los dos tipos de microscopios electrónicos son de transmisión (TEM) y de barrido (SEM).
  - Para TEM se forma una imagen a partir de un haz de electrones que se dispersa o difracta mientras pasa a través de la muestra.
  - SEM emplea un haz de electrones que escanea la superficie de la muestra; la imagen se produce a partir de electrones retrodispersados o reflejados.
- Un microscopio de sonda de barrido emplea una sonda pequeña y de punta afilada que escanea la superficie de la muestra. Fuera del plano, las deflexiones de la sonda son el resultado de las interacciones con átomos de la superficie. Un ordenador genera la imagen tridimensional de la superficie con resolución nanométrica.

**Determinación del tamaño de grano**

- El método de intercepción se utiliza para medir el tamaño de grano. Se dibujan una serie de segmentos de línea recta en la microfotografía. Se cuenta el número de límites de grano que se cortan por estas líneas y la longitud media de intercepción (una medida de diámetro de grano) se calcula utilizando la Ecuación 6.19.

- Para especificar el tamaño del grano en términos de un número de tamaño de grano ASTM, se compara una microfotografía (tomada a XI00) con las cartas estándar de comparación ASTM.
- El promedio de granos por pulgada cuadrada con una ampliación de XI00 se relaciona con el número de tamaño de grano según la Ecuación 6.20; para aumentos distintos de X100 se utiliza la Ecuación 6.21.
- El número de tamaño de grano y la media de longitud de intercepción están relacionados por la Ecuación 6.22.

## Términos y conceptos importantes

Aleación
Autointcrsticial
Composición
Constante de Boltzmann
Defecto Frenkel
Defecto puntual
Defecto Schottky
Dislocación de cuña
Dislocación helicoidal
Dislocación mixta
Disolvente
Elcctroncutralidad
Estcquiomctría
Estructura de defectos
Imperfección
Línea de dislocación
Microcstructura
Microfotografía
Microscopía
Microscopía de sonda de barrido (SPM)
Microscopía electrónica de barrido (SEM)
Microscopía electrónica de transmisión (TEM)
Porcentaje en átomos
Porcentaje en peso
Solución sólida
Solución sólida intersticial
Solución sólida sustitucional
Soluto
Tamaño de grano
Vacante
Vector de Burgers
Vibración atómica

## REFERENCIAS

*ASM Handbook,* Vol. 9. *Metallography and Microstructures,* ASM International, Materials Park, OI I, 2004.

Brandon, D.y W. D. Kaplan, *of Materials,* 2nd edition, Wiley, Hoboken, NJ, 2008.

Chiang, Y. M., D. P. Bimie 111 y W. D. Kingery, *Physical Ceramics: Principles for Ceramic Science and Engineering,* Wiley, New York, 1997.

Clarke, A. R. y C. N. Eberhardt, *Microscopy Techniques for Materials Science,* CRC Press, Boca Raton, FL, 2002.

Kingery, W. D., H. K. Bowen y D. R. Uhlmann, *Introduc lion to Ceramics,* 2nd edition, Wiley, New York, 1976. Chapters 4 and 5.

Van Bueren, H.G., *Imperfections in Crystals,* North-Holland, Amsterdam, 1960.

VanderVoort, G. F., *Metallography, Principles and Practice,* ASM International, Materials Park, OH, 1999.

## CUESTIONES Y PROBLEMAS

### *Vacantes y autointersticiales*

**6.1** Calcular la fracción de lugares de átomos que están vacantes para el plomo a la temperatura de fusión, 327 °C (600 K). Suponer una energía para la formación de vacantes de 0,52 eV/átomo.

**6.2** Calcular el número de vacantes por metro cúbico de hierro a 855 °C. La energía para la formación de vacantes es de 1,08 eV/átomo. Además, la densidad y el peso atómico de Fe son 7,65 g/cm$^3$ (a 850 °C) y 55,85 g/mol, respectivamente.

**6.3** Calcular la energía de activación para la formación de vacantes en aluminio, si el número de vacantes en equilibrio a 500 °C (773 K) es de 7,55 X $10^{23}$ m$^3$. El peso y la densidad (a 500 °C) para el aluminio atómico son, respectivamente, 26,98 g/mol y 2,62 g/cm$^3$.

### *Imperfecciones en cerámicos*

**6.4** ¿Es de esperar que haya defectos Frenkel para aniones en cerámicos iónicos a concentraciones relativamente grandes? ¿Por que sí o por que no?

**6.5** Calcular la fracción de lugares de red que son defectos Schottky para cloruro de sodio a su temperatura de fusión (801 °C). Suponer una energía para la formación de defectos de 2,3 eV.

**6.6** Calcular el número de defectos Frenkel por metro cúbico en óxido de zinc a 1000 °C. La energía para la formación de defectos es de 2,51 eV, mientras que la densidad de ZnO es de 5,55 g/cm$^3$ (a 1000 °C).

**6.7** A partir de los siguientes datos referidos a la formación de defectos Schottky en algunos óxidos cerámicos MO, determinar:

**(a)** La energía para la formación de defectos (en eV)

**(b)** El número de equilibrio de defectos Schottky por metro cúbico a 1000 °C

**(c)** La identidad del óxido (es decir, ¿que metal es M?)

| reo | *p* (g/cm$^3$) | A$^r$, (m$^3$-) |
|---|---|---|
| 750 | 5,50 | 9,21 x I0$^{19}$ |
| 1000 | 5,44 | ? |
| **1250** | **5,37** | **5.0 x 10"** |

**6.8** Definir brevemente el término *estequiométrico.*

### *Impurezas en sólidos*

**6.9** En la tabla siguiente se indican radio atómico, estructura cristalina, electronegatividad y la valencia más común para varios elementos; para aquellos que son no metales, sólo están indicados los radios atómicos.

| Elemento | Radio atómico (nm) | Estructura cristalina | Electro-negatividad | Valencia |
|---|---|---|---|---|
| Cu | 0,1278 | FCC | 1,9 | +2 |
| C | 0,071 | | | |
| H | 0,046 | | | |
| O | 0,060 | | | |
| Ag | 0,1445 | FCC | 1,9 | + 1 |
| Al | 0,1431 | FCC | 1,5 | +3 |
| Co | 0,1253 | HCP | 1,8 | +2 |
| Cr | 0,1249 | BCC | 1,6 | +3 |
| Fe | 0,1241 | BCC | 1,8 | +2 |
| Ni | 0,1246 | FCC | 1,8 | +2 |
| Pd | 0,1376 | FCC | 2,2 | +2 |
| Pt | 0,1387 | FCC | 2,2 | +2 |
| **Zn** | **0.1332** | **HCP** | **1,6** | **+2** |

Indicar con cuáles de estos elementos se puede esperar que el cobre forme:

**(a)** Solución sólida sustitucional con solubilidad completa

**(b)** Solución sólida sustitucional con solubilidad incompleta o parcial

(c) Solución sólida intersticial

**6.10** Para las estructuras cristalinas FCC y BCC hay dos tipos diferentes de huecos intersticiales. En cada caso, un hueco es más grande que el otro y normalmente está ocupado por átomos de impurezas. Para FCC, el hueco más grande se encuentra en el centro de cada borde de la celda unitaria y se denomina un *hueco octaédrico.* Por otro lado, para BCC el hueco más grande está en las posiciones 0 | |, es decir, en las caras {100} y situados a medio camino entre las aristas de dos celdas unitarias en esta cara, y a una cuarta parte de la distancia entre las aristas de las otras dos celdas unitarias, y se denomina *hueco tetraédrico.* Para ambas estructuras cristalinas, FCC y BCC, calcular el radio *r* de un átomo de impureza que se acaba de colocar en estos huecos, en términos del radio atómico del átomo de la red, *R.*

**6.11** Si el óxido cúprico (CuO) se expone a atmósferas reductoras a temperaturas elevadas, algunos iones Cu$^2$ se pueden convertir en Cu .

**(a)** En estas condiciones, identificar el defecto cristalino que se puede esperar que se forme a fin de mantener la neutralidad de carga.

**(b)** ¿Cuántos iones Cu son necesarios para generar cada defecto?

**(c)** ¿Cómo expresar la fórmula química de este material no estequiométrico?

**6.12** **(a)** Suponer que $Li_2O$ se añade como una impureza de CaO. Si Li sustituye a Ca$^{2'}$, ¿qué tipo de vacantes se puede esperar que se formen? ¿Cuántas de estas vacantes se crean para cada Li añadido?

**(b)** Suponer que se añade CaCL como una impureza de CaO. Si Cl~ sustituye a $O^{2-}$, ¿qué tipo de vacantes se puede esperar que se formen? ¿Cuántas de las vacantes se crean para cada C1 añadido?

**6.13** ¿Qué defectos puntuales son posibles para $A1_2O_3$ como impureza en MgO? ¿Cuántos iones Al$^{3'}$ deben añadirse para formar cada uno de estos defectos?

### *Especificación de la composición*

**6.14** Deducir las ecuaciones siguientes:

**(a)** Ecuación 6.10a

**(b)** Ecuación 6.12a

**(c)** Ecuación 6.13a

**(d)** Ecuación 6.14a

**6.15** ¿Cuál es la composición, en porcentaje de átomos, de una aleación que consta de 30% Zn en peso y 70% Cu en peso?

**6.16** ¿Cuál es la composición, en porcentaje en peso, de una aleación que consta de 6 %at Pb y 94 %at Sn?

**6.17** Calcular la composición, en porcentaje en peso, de una aleación que contiene 218.0 kg de titanio, 15 kg de aluminio y 10 kg de vanadio.

**6.18** ¿Cuál es la composición, en porcentaje de átomos, de una aleación que contiene 100 g de estaño y 68 g de plomo?

**6.19** ¿Cuál es la composición, en porcentaje de átomos, de una aleación que contiene 45,2 kg de cobre, 46,3 kg de zinc y 0,95 kg de plomo?

**6.20** ¿Cuál es la composición, en porcentaje de átomos, de una aleación que consta de 97% Fe en peso y 3% Si en peso?

**6.21** Convertir la composición porcentual en átomos del Problema 4.11 a porcentajes en peso.

**6.22** Calcular el número de átomos por metro cúbico en el aluminio.

**6.23** La concentración de carbono en una aleación de hierro-carbono es de 0,15% en peso. ¿Cuál es la concentración en kilogramos de carbono por metro cúbico de aleación?

**6.24** Determinar la densidad aproximada de un latón al plomo que tiene una composición de 64,5% Cu en peso, 33,5% Zn en peso y 2% Pb en peso.

**6.25** Calcular la longitud de arista de la celda unitaria para una aleación 85% Fe en peso y 15% V en peso. Todo el vanadio está en solución sólida, y a temperatura ambiente la estructura cristalina para esta aleación es BCC.

**6.26** Una aleación hipotética se compone de 12,5% del metal A en peso y 87,5% del metal B en peso. Si las densidades de los metales A y B son 4,25 y 6,35 g/cm', respectivamente, mientras que sus respectivos pesos atómicos son 61,0 y 125,7 g/mol, determinar si la estructura cristalina de esta aleación es cúbica simple, cúbica centrada en las caras, cúbica centrada en el cuerpo. Suponer que la longitud de arista de la celda unitaria es de 0,395 nm.

**6.27** Para una solución sólida de dos elementos (designados como 1 y 2) a veces es deseable determinar el número de átomos por centímetro cúbico de un elemento en una solución sólida, ″·V!, dada la concentración de ese elemento en porcentaje en peso. C!. Este cálculo es posible usando la siguiente expresión:

$$= \frac{'V_A C_I}{P\backslash P2} + \text{—(too - c!)} \qquad (6.24)$$

donde

;$V_A$ = el número de Avogadro
$P\backslash$ y $Pi$ = densidades de los dos elementos
$A$ | = el peso atómico del elemento 1

Deducir la Ecuación 6.24 utilizando la Ecuación 6.2 y expresiones contenidas en la Sección 6.6.

**6.28** El oro forma una solución sólida sustitucional con la plata. Calcular el número de átomos de oro por centímetro cúbico para una aleación plata-oro que contiene 10% Au en peso y 90% Ag en peso. Las densidades del oro y la plata puros son 19,32 y 10,49 g/cm', respectivamente.

**6.29** El gennanio forma una solución sólida sustitucional con el silicio. Calcular el número de átomos de germanio por centímetro cúbico para una aleación de silicio-germanio que contiene 15% Ge en peso y 85% Si en peso. Las densidades de germanio y silicio puros son 5,32 y 2,33 g/cm', respectivamente.

**6.30** A veces es deseable determinar el porcentaje en peso de un elemento, C!, que producirá una concentración especificada en términos del número de átomos por centímetro cúbico, /V!, para una aleación compuesta de dos tipos de átomos. Este cálculo es posible usando la siguiente expresión:

$$\frac{100}{1 - , {}_x N_A p_2 p_2} \qquad (6.25)$$

AMi $Pi$

donde

/$V_A$ = el número de Avogadro
Pi Y $P2$ = densidades de los dos elementos
$A\backslash$ y $A_2$= los pesos atómico de los dos elementos

Deducir la Ecuación 6.25 utilizando la Ecuación 6.2 y las expresiones contenidas en la Sección 6.6.

**6.31** El molibdeno forma una solución sólida sustitucional con tungsteno. Calcular el porcentaje en peso de molibdeno que se debe añadir al tungsteno para producir una aleación que contiene 1,0 X $10^{22}$ átomos de Mo por centímetro cúbico. Las densidades de Mo y W puros son 10,22 y 19,30 g/cm$^3$, respectivamente.

**6.32** El niobio forma una solución sólida sustitucional con vanadio. Calcular el porcentaje en peso de niobio que debe ser añadido al vanadio para producir una aleación que contiene 1,55 X $10^{22}$ átomos de Nb por centímetro cúbico. Las densidades de Nb y V puros son 8,57 y 6,10 g/cm$^3$, respectivamente.

**6.33** La plata y el paladio tienen ambos estructura cristalina FCC, y Pd forma una solución sólida sustitucional para cualquier concentración a temperatura ambiente. Calcular la longitud de arista de la celda unitaria para una aleación con 25% Ag en peso y 75% Pd en peso. La densidad del Pd a temperatura ambiente es 12,02 g/cm$^3$, y su peso y radio atómicos valen 106.4 g/mol y 0,138 nm, respectivamente.

### *Defectos lineales - Dislocaciones*

**6.34** Citar los vectores de Burgers relativos para dislocaciones de cuña, dislocaciones helicoidales y para dislocaciones mixtas.

### *Defectos superficiales*

**6.35** Para un monocristal FCC, ¿se puede esperar que la energía superficial de un plano (100) sea mayor o menor que la de un plano (111)? ¿Por qué? ***(Nota:*** consultar la solución del Problema 4.57 al final del Capítulo 4).

**6.36** Para un monocristal BCC, ¿se puede esperar que la energía superficial de un plano (100) sea mayor o menor que la de un plano (110)? ¿Por qué? ***(Nota:*** consultar la solución del Problema 4.58 al final del Capítulo 4).

**6.37 (a)** Para un material determinado, ¿se puede esperar que la energía superficial sea mayor que, igual, o menor que la energía de límite de grano? ¿Por qué?

**(b)** La energía de límite de grano de un límite de grano de ángulo pequeño es menor que para uno de ángulo grande. ¿Por qué?

**6.38 (a)** Describir brevemente una macla y un límite de macla.

**(b)** Citar la diferencia entre maclas mecánicas y de recocido.

**6.39** Para cada una de las siguientes secuencias de apilamiento que se encuentran en metales FCC, citar el tipo de defecto planar que existe:

**(a) . ..*ABCABCBA CBA . . .***

***(b) ...A BCABCBCA BC...***

Ahora, copiar las secuencias de apilamicnto c indicar las posiciones de los defectos planares con una línea discontinua vertical.

### *Determinación de tamaño de grano*

**6.40 (a)** Utilizando el método de intercepción, determinar el tamaño de grano promedio, en milímetros, de una muestra cuya microestructura se muestra en la Figura 6.20/>; utilizar al menos siete segmentos de línea recta.

**(b)** Estimar el número de tamaño de grano ASTM para este material.

**6.41 (a)** Usando la técnica de intercepción, determinar el tamaño de grano medio para la muestra de acero cuya microestructura se muestra en la Figura 11.24a; utilizar al menos siete segmentos de línea recta.

**(b)** Estimar el número de tamaño de grano ASTM para este material.

**6.42** Para un tamaño de grano ASTM de 8, indicar aproximadamente cuántos granos habría por centímetro cuadrado

**(a)** con un aumento de X100

**(b)** sin ningún tipo de aumento

**6.43** Determinar el número de tamaño de grano ASTM si con una magnificación de X600 se miden 25 granos por centímetro cuadrado.

**6.44** Determinar el número de tamaño de grano ASTM si con una magnificación de X50 se miden 20 granos por centímetro cuadrado.

### *Problemas de hoja de cálculo*

**6.1 HC** Generar una hoja de cálculo que permita convertir, para una aleación metálica de dos elementos, la concentración de porcentaje en peso de un elemento a porcentaje de átomos.

**6.2HC** Generar una hoja de cálculo que permita convertir, para una aleación metálica de dos elementos, la concentración de un elemento de porcentaje de átomos a porcentaje en peso.

**6.3HC** Generar una hoja de cálculo que permita convertir, para una aleación metálica de dos elementos, la concentración de un elemento de porcentaje en peso a número de átomos por centímetro cúbico.

**6.4HC** Generar una hoja de cálculo que permita convertir, para una aleación metálica de dos elementos, la concentración de un elemento número de átomos por centímetro cúbico a porcentaje en peso.

## PROBLEMAS DE DISEÑO

### *Especificación de la composición*

**6.D1** La industria aeronáutica ha desarrollado aleaciones de aluminio-litio para reducir el peso y mejorar el rendimiento de los aviones. Se desea un material de revestimiento de la aeronave comercial que tenga una densidad de 2,50 g/cm$^3$. Calcular la concentración de Li (% en peso) que se requiere.

**6.D2** El hierro y el vanadio tienen ambos estructura cristalina BCC, y V forma una solución sólida sustitucional en Fe para concentraciones de hasta aproximadamente 20% V en peso a temperatura ambiente. Determinar la concentración en porcentaje en peso de V que debe añadirse al hierro para producir una celda unitaria de longitud de arista igual a 0,290 nm.

# capítulo 7 Difusión

Fotografía cortesía de Surleu División Midland-Ross

La primera fotografía de esta página corresponde a un engranaje de acero que ha sido *endurecido superficialmente,* es decir, que la capa exterior de la superficie se ha endurecido selectivamente mediante un tratamiento térmico de difusión del carbono de la atmósfera a elevada temperatura. La zona endurecida se aprecia como una región oscura en el borde exterior del segmento de engranaje seccionado. El aumento del contenido de carbono implica un aumento de la dureza de la superficie (como se explica en la Sección 12.7) que, a su vez, conduce a un incremento de la resistencia al desgaste del engranaje. Además, dentro de esta región se introducen esfuerzos de compresión residuales, que dan lugar a una mejora en la resistencia a la rotura por fatiga del engranaje cuando está en servicio (Capítulo 10).

Los engranajes de acero endurecidos se utilizan en transmisiones de automóviles, similares a la mostrada en la fotografía situada debajo del engranaje.

Cortesia de Ford Motor Company

© iStockphoto

V BRIAN KERSEY/UPI/Landov LLC

## ¿POR QUE ESTUDIAR *Difusión?*

La mayoría de los materiales a menudo se someten a tratamientos térmicos que mejoran sus propiedades. Los fenómenos que ocurren durante los tratamientos térmicos casi siempre implican difusión atómica. A menudo conviene un aumento de la velocidad de difusión y ocasionalmente se toman medidas para reducirla. Las temperaturas y los tiempos de tratamiento térmico y/o la velocidad de enfriamiento se predicen utilizando cálculos matemáticos y constantes de difusión apropiadas. El engranaje de acero que se muestra al inicio de la página anterior ha sido endurecido superficialmente (Sección 10.10); es decir, su dureza y su resistencia a la rotura por fatiga se han incrementado por difusión de un exceso de carbono o nitrógeno en la capa exterior de la superficie.

Objetivos de aprendizaje

Después del estudio de este capítulo se debería poder hacer lo siguiente:

1. Identificar y describir los dos mecanismos atómicos de difusión.
2. Distinguir entre difusión en estado estacionario y en estado no estacionario.
3. (a) Escribir las ecuaciones de la primera y la segunda ley de Fick y definir todos los parámetros.
   (b) Destacar el tipo de difusión en el que se aplican normalmente cada una de estas ecuaciones.
4. Escribir la solución a la segunda ley de Fick para la difusión en un sólido semiinfinito, cuando la concentración de difusión de las especies en la superficie se mantiene constante. Definir todos los parámetros en esta ecuación.
5. Calcular el coeficiente de difusión de un material a una temperatura determinada, considerando el valor adecuado de las constantes de difusión.
6. Observar alguna diferencia en los mecanismos de difusión de los metales y los sólidos iónicos.

## 7.1 INTRODUCCIÓN

difusión

La mayoría de los procesos y las reacciones más importantes del tratamiento de materiales se basan en la transferencia de masa, bien dentro de un determinado sólido (generalmente a nivel microscópico), o bien desde un líquido, un gas u otro sólido. Esta transferencia va acompañada inseparablemente de la difusión, un fenómeno de transporte por movimiento atómico. En este capítulo se discuten los mecanismos atómicos de la difusión, los desarrollos matemáticos de la difusión y la influencia de la temperatura y de la naturaleza de las sustancias difusivas en la velocidad de difusión.

El fenómeno de la difusión se puede demostrar mediante el *par difusor* formado pol- la unión de dos metales puestos en contacto a través de las dos caras, como está ilustrado para el cobre y el níquel en la Figura 7.1, en la que se ha esquematizado la posición de los átomos y la composición a través de la intercara. Este par se calienta a elevada temperatura (por debajo de la temperatura de fusión de ambos metales) durante un largo período de tiempo y luego se enfría a temperatura ambiente. El análisis químico revela una condición parecida a la registrada en la Figura 7.2: cobre y níquel puros en los extremos del par.

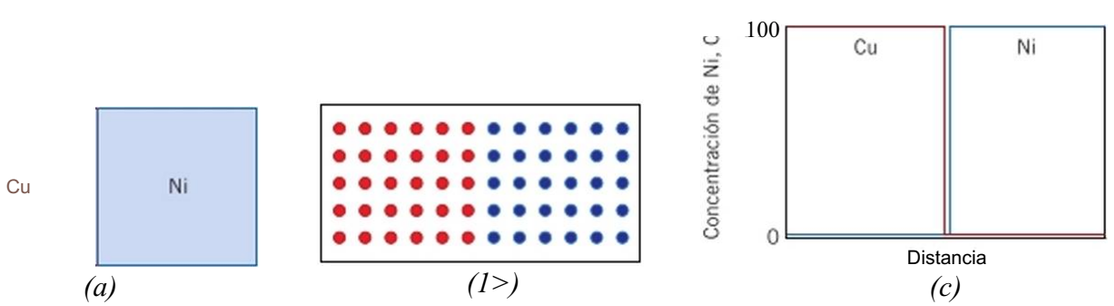



Figura 7.1 *(a)* Par difusor cobre-níquel antes de un tratamiento térmico a elevada temperatura. (¿>) Representación esquemática de las localizaciones de los átomos de Cu (círculos rojos) y Ni (círculos azules) dentro del par difusor, (c) Concentraciones de cobre y de níquel en función de la distancia en la intercara del par.

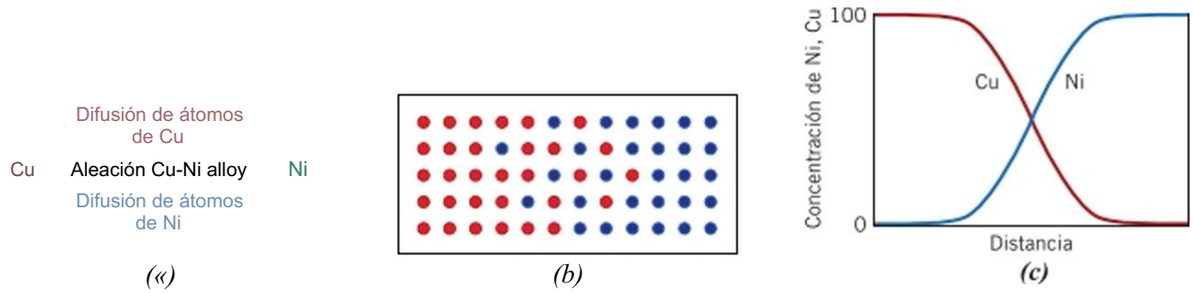



Figura 7.2 *(a)* Zona de aleación por difusión del par difusivo cobre-níquel después de un tratamiento térmico a temperatura elevada. (/>) Representación esquemática de las localizaciones de los átomos de Cu (círculos rojos) y Ni (círculos azules) dentro del par difusor, (c) Concentraciones de cobre y de níquel en función de la posición en el par.

separados por una región de aleación. La composición de ambos metales varía con la distancia, como se ilustra en la Figura 7.2c. Este resultado indica que los átomos de cobre han emigrado o difundido dentro del níquel y que el níquel ha difundido dentro del cobre. Este proceso, en que los átomos de un metal difunden en el otro, se denomina interdifusión o difusión de impurezas.

interdifusión

difusión de impurezas

Desde el punto de vista macroscópico la interdifusión se interpreta como los cambios de concentración que ocurren con el tiempo, como en el par de difusión Cu-Ni. Existe un claro transporte de átomos desde las regiones de elevada concentración a las de baja concentración. También se produce difusión en metales puros, en los que los átomos del mismo tipo intercambian posiciones, proceso denominado autodifusión, aunque no se puede observar por los cambios de composición, evidentemente.

autodifusión

## 7.2 MECANISMOS DE DIFUSIÓN

A nivel atómico, la difusión consiste en la migración de los átomos de un sitio de la red a otro. En los materiales sólidos, los átomos están en continuo movimiento y cambian rápidamente de posición. La movilidad atómica exige dos condiciones: 1) un lugar vecino vacío, y 2) que el átomo debe tener suficiente energía como para romper los enlaces con los átomos vecinos y distorsionar la red durante el desplazamiento. Esta energía es de naturaleza vibratoria (Sección 6.10). A una temperatura determinada, alguna pequeña fracción del número total de átomos es capaz de difundir debido a la magnitud de su energía vibratoria y esta fracción aumenta al ascender la temperatura.

Se han propuesto varios modelos diferentes para este movimiento atómico, pero para la difusión en metales predominan dos.

### Difusión por vacantes

En la Figura 7.3a se ha esquematizado un mecanismo de difusión que implica el intercambio de un átomo desde una posición reticular estable a una vacante o lugar reticular vecino vacío. Este mecanismo recibe el nombre de difusión por vacantes. Naturalmente, este proceso necesita de la presencia de vacantes y las posibilidades de la difusión de las vacantes es función del número de estos defectos. A temperatura elevada el número de vacantes de un metal es significativo (Sección 6.2). Puesto que en el movimiento difusivo los átomos y las vacantes intercambian posiciones, el movimiento de los átomos en la difusión va en sentido opuesto al de las vacantes. La autodifusión y la interdifusión ocurren mediante este mecanismo; en la interdifusión los átomos de impurezas se sustituyen por átomos de disolvente, que son los átomos de la red inicial.

difusión por vacantes

### Difusión intersticial

El segundo tipo de difusión implica a átomos que van desde una posición intersticial a otra vecina desocupada. El mecanismo tiene lugar por interdifusión de átomos de soluto, como hidrógeno, carbono, nitrógeno y oxígeno, que tienen átomos pequeños, idóneos

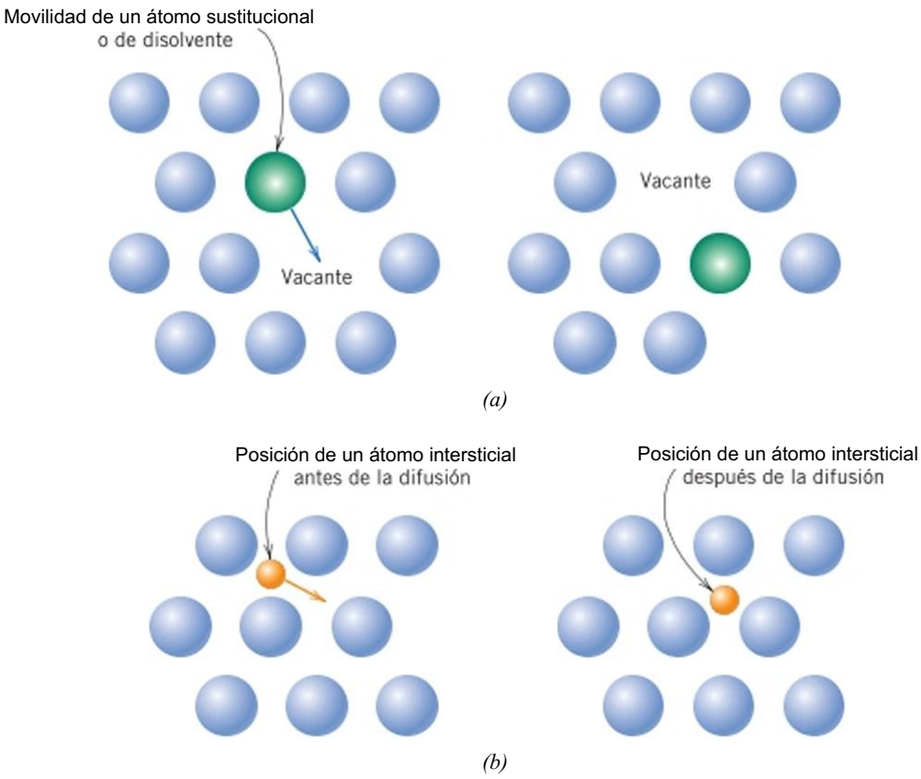



Figura 7.3 Representación esquemática de (a) difusión por vacantes y (/?) difusión intersticial.

difusión intersticial

para ocupar posiciones intersticiales. Este fenómeno se denomina difusión intersticial (Figura 7.3/?). Los átomos de soluto sustitucionales raramente ocupan posiciones intersticiales y no difunden por este mecanismo.

En la mayoría de las aleaciones, la difusión intersticial ocurre más rápidamente que la difusión por vacantes, ya que los átomos intersticiales son más pequeños que las vacantes y tienen mayor movilidad. Teniendo en cuenta que hay más posiciones intersticiales vacías que vacantes, la probabilidad de movimiento atómico intersticial es mayor que la difusión por vacantes.

## 7.3 DIFUSIÓN EN ESTADO ESTACIONARIO

Desde el punto de vista macroscópico, la difusión es un *proceso que depende del tiempo:* la cantidad de un elemento transportado dentro de otro es una función del tiempo. Muchas veces es necesario conocer a qué velocidad ocurre la difusión, o la *velocidad de la transferencia de masa.* Normalmente esta velocidad se expresa como un flujo de difusión (./), definido como la masa (o número de átomos) *M* que difunden perpendicularmente a través de la unidad de área de un sólido por unidad de tiempo. La expresión matemática se puede representar por:

flujo de difusión

Definición del flujo de difusión

$$At \tag{7.1}$$

donde *A* es el área a través de la cual ocurre la difusión y *t* el tiempo que dura la difusión. Las unidades de *J* son kilogramos (o átomos) por metro cuadrado por segundo (kg/nr s o átomos/nr-s).

La expresión matemática de la difusión en estado estacionario en una dirección (x) es relativamente sencilla y el flujo de difusión es proporcional al gradiente de concentración $\frac{dC}{dx}$ según la expresión

Primera ley de Fick: !lujo de difusión en estado estacionario (en una dirección)

(7.2)

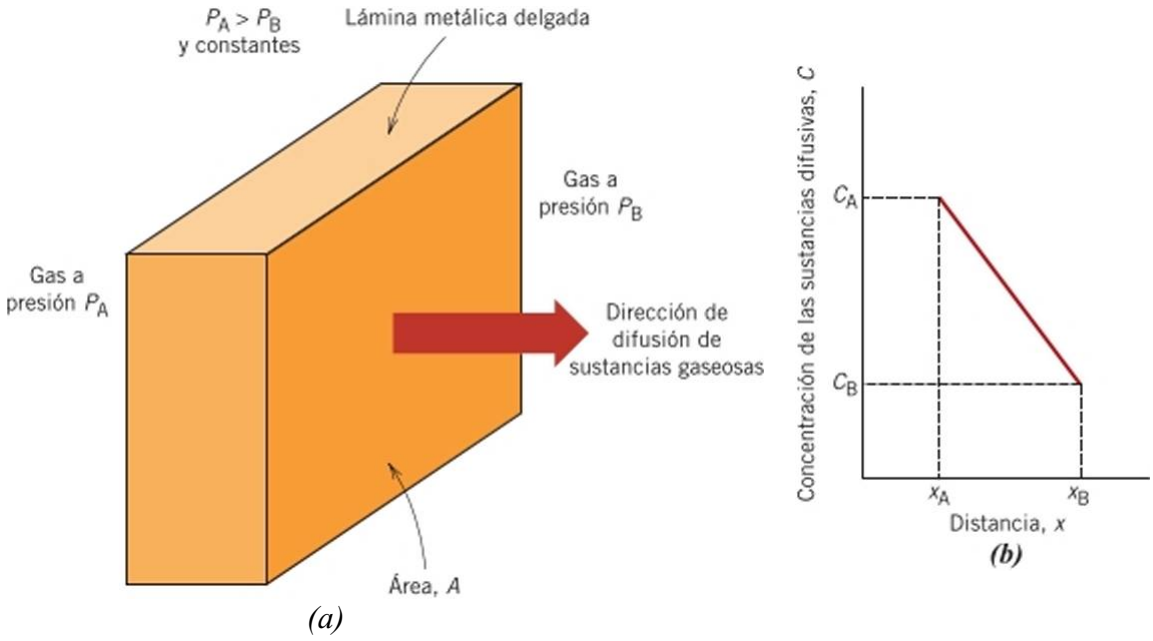



Figura 7.4
*(a)* Difusión en condiciones de estado estacionario a través de una lámina delgada. (/>) Perfil lineal de concentración para la situación (a) de difusión.

**primera ley de Fick**

**coeficiente de difusión**

Esta ecuación también se denomina primera ley de Fick. La constante de proporcionalidad *D* se denomina coeficiente de difusión y se expresa en metros cuadrados por segundo. El signo negativo de esta expresión indica que la dirección de difusión es contraria al gradiente de concentración, ya que va desde elevadas concentraciones a bajas concentraciones.

La primera ley de Fick se puede aplicar a la difusión de átomos de un gas a través de una delgada lámina metálica para la que las concentraciones (o presiones) de las sustancias que difunden se mantienen constantes a ambos lados de la lámina. En la Figura 7.4¿/ se ha esquematizado esta condición. Este proceso de difusión llega a un estado en que el flujo de difusión no cambia con el tiempo. Es decir, la masa de sustancias difusivas que entran en la lámina por la zona de alta presión es igual a la masa que sale de la lámina por la zona de baja presión, de modo que no hay acumulación de masa en la lámina. Esto es un ejemplo de lo que se denomina difusión en estado estacionario.

**difusión en estado estacionario**

**perfil de concentración**

Al representar la concentración C frente a la posición (o distancia) dentro del sólido x, la gráfica resultante se denomina perfil de concentración. La pendiente de esta gráfica en un punto determinado es el gradiente de concentración. En estas condiciones, el perfil de concentración se supone lineal, como se indica en la Figura 7.4ó, y

**gradiente de concentración**

$$\text{Gradiente de concentración} \qquad \frac{dC}{dx} = \frac{\Delta C}{\Delta x} = \frac{C_A - C_B}{x_A - x_B} \qquad (7.3)$$

En los problemas de difusión suele ser más conveniente expresar la concentración en función de la masa de las sustancias que difunden por unidad de volumen del sólido (kg/m ' o g/cm$^3$).[1]

**fuerza impulsora (o motriz)**

En este contexto a veces se utiliza el término fuerza impulsora, o fuerza motriz, que es la que promueve la reacción. En las reacciones de difusión existen varias fuerzas de este tipo, pero si la reacción transcurre según la Ecuación 7.2, el gradiente de concentración es la fuerza impulsora.[2]

Un ejemplo práctico de la difusión en estado estacionario tiene lugar durante la purificación del gas hidrógeno. Una cara de una delgada lámina de paladio se expone al gas impuro, compuesto por hidrógeno, nitrógeno, oxígeno y vapor de agua. El hidrógeno difunde selectivamente a través de la lámina hacia el lado opuesto, que se mantiene a una presión de hidrógeno constante y baja.

[1] La concentración en porcentaje en peso se puede convertir a masa por unidad de volumen (kg/m') utilizando la Ecuación 6.12.
[2]Las transformaciones de fase responden a otro tipo de fuerza impulsora (o motriz). Las transformaciones de fase se tratan en los Capítulos 11 y 12.

## PROBLEMA RESUELTO 7.1

### Cálculo del flujo de difusión

Una placa de hierro expuesta a 700 °C a una atmósfera carburante (rica en carbono) en un lado y descarburante (deficiente en carbono) en el otro lado. Cuando se alcanza la condición de estado estacionario, calcular el flujo de difusión del carbono a través de la placa, si las concentraciones de carbono a 5 y 10 mm (5 x $10^{-3}$ y $10^{-2}$ m) por debajo de la superficie carburante son 1,2 y 0,8 kg/$m^3$, respectivamente. Suponer, a esta temperatura, un coeficiente de difusión de 3 x $10^{-11}$ $m^2$/s.

*Solución*

Se utiliza la primera ley de Fick, Ecuación 7.2, para determinar el flujo de difusión. Sustituyendo los valores del enunciado en esta expresión se tiene que:

$$J = -D\frac{C_A - C_B}{x_A - x_B} = -(3 \times 10^{-11}\ m^2/s)\frac{(1{,}2 - 0{,}8)\ kg/m^3}{(5 \times 10^{-3} - 10^{-2})\ m}$$

$$= 2{,}4 \times 10^{-9}\ kg/m^2 \cdot s$$

## 7.4 DIFUSIÓN EN ESTADO NO ESTACIONARIO

difusión en estado no estacionario

La mayoría de las situaciones reales de difusión suceden en estado no estacionario. En una zona determinada del sólido, el flujo de difusión y el gradiente de difusión varían con el tiempo, generando acumulación o agotamiento de las sustancias que difunden. La difusión en estado no estacionario se ilustra en la Figura 7.5, que muestra perfiles de concentraciones a tres tiempos de difusión diferentes. En condiciones no estacionarias no es conveniente utilizar la Ecuación 7.2, sino la ecuación de derivadas parciales

$$\frac{dC}{dt}_x = \frac{d}{dx}\left(D\frac{\partial C}{\partial x}\right) \tag{7.4a}$$

segunda ley de Fick

Esta ecuación se denomina segunda ley de Fick. Si el coeficiente de difusión es independiente de la composición, lo cual deberá comprobarse para cada situación particular de difusión, la Ecuación *7.4a* se simplifica, según

Segunda ley de Fick: ecuación de difusión en estado no estacionario (en una dirección)

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \tag{7.4b}$$

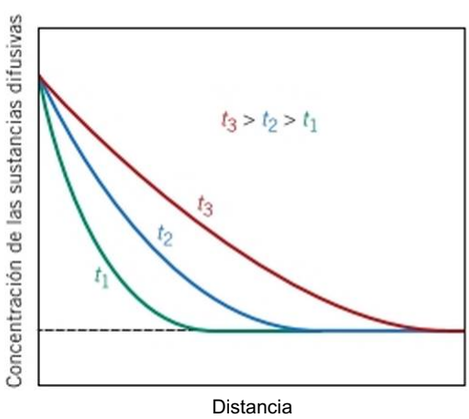



**Figura 7.5** Perfiles de concentración para la difusión en estado no estacionario para tres valores distintos de tiempo, $t_1$, $t_2$ y $t_3$.

Las soluciones a esta expresión (concentración en función de posición y de tiempo) se consiguen especificando condiciones de contorno físicamente significativas. Un conjunto de estas condiciones fueron dadas por Crank y Carslew y Jaegas (véanse las Referencias).

En la práctica, una solución importante es la de un sólido semiinfinito[3] cuya concentración superficial se mantiene constante. Frecuentemente, la sustancia que difunde es un gas, cuya presión parcial se mantiene constante. Además, se plantean las siguientes hipótesis:

1. Antes de la difusión, todos los átomos de soluto están uniformemente distribuidos en el sólido, con una concentración $C_o$.
2. El valor de *x* en la superficie es cero y aumenta con la distancia hacia el interior del sólido.
3. El tiempo se toma igual a cero en el instante inmediatamente anterior al inicio de la difusión.

Estas condiciones de contorno son:

Condiciones iniciales

Para $t = 0$, $C = C_o$ en $0 < x < co$

Condiciones limite

Para $t > 0$, $C = C_s$ (concentración superficial constante) en $x = 0$
Para $r > 0$, $C = C_o$ en $x = oo$

Aplicando las condiciones de contorno a la Ecuación 7.4ó, la solución cs:

Solución a la segunda ley de Fick para la condición concentración superficial constante (para un sólido semiinfinito)

$$\frac{z - r'}{C_s - Co} = ! - {}_{er}f\left(\frac{}{\backslash 2\hat{}Dt\ /}\right) \quad (7.5)$$

donde $C_x$ representa la concentración a la distancia x después de un tiempo *t*. La expresión crf(x/2x757′) es la función de error gaussiana.[4] En la Tabla 7.1 se proporcionan datos para varios valores de *xIl^íDi*. Los parámetros de concentración que aparecen en la Ecuación 7.5 están representados cn la Figura 7.6, para un perfil de concentración a un tiempo determinado. La Ecuación 7.5 demuestra la relación entre concentración, posición y tiempo, siempre que $C_r$, función del parámetro adimensional *xl^Di,* se pueda determinar en cualquier tiempo y posición si se conocen los parámetros $C_o$, $C_s$ y *D*.

Cuando se desea conseguir una concentración determinada de soluto, C!, el primer miembro de la Ecuación 7.5 se convierte cn:

$$\frac{C! - C_o}{C_s \sim Co} = \text{constante}$$

’Una barra de un sólido se considera semiinfinita si durante el tiempo que dura la difusión ningún átomo que difunde alcanza el extremo de la barra. Una barra de longitud / se considera semiinfinita si se cumple la siguiente expresión: / > 1 0x£)/.

[4]La función de error gaussiana se define según

$$\text{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^z$$

donde x/2 x *Di* se ha reemplazado por la variable *z*.

Tabla 7.1
Tabulación de valores de la función de error

| z | erf(z) | z | erf(z) | z | erf(z) |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 0,55 | 0,5633 | 1,3 | 0,9340 |
| 0,025 | 0,0282 | 0,60 | 0,6039 | 1,4 | 0,9523 |
| 0,05 | 0,0564 | 0,65 | 0,6420 | 1,5 | 0,9661 |
| 0,10 | 0,1125 | 0,70 | 0,6778 | 1,6 | 0,9763 |
| 0,15 | 0,1680 | 0,75 | 0,7112 | 1,7 | 0,9838 |
| 0,20 | 0,2227 | 0,80 | 0,7421 | 1,8 | 0,9891 |
| 0,25 | 0,2763 | 0,85 | 0,7707 | 1,9 | 0,9928 |
| 0,30 | 0,3286 | 0,90 | 0,7970 | 2,0 | 0,9953 |
| 0,35 | 0,3794 | 0,95 | 0,8209 | 2,2 | 0,9981 |
| 0,40 | 0,4284 | 1,0 | 0,8427 | 2,4 | 0,9993 |
| 0,45 | 0,4755 | 1,1 | 0,8802 | 2,6 | 0,9998 |
| 0,50 | 0,5205 | 1,2 | 0,9103 | 2,8 | 0,9999 |

En esta condición, el segundo miembro de esta misma expresión también es una constante:

$$\frac{x}{\sqrt{Dt}} = \text{constante} \tag{7.6a}$$

o

$$\frac{x^2}{Dt} = \text{constante} \tag{7.6b}$$

Mediante estas relaciones se facilitan algunos cálculos de procesos de difusión, como se demuestra en el Problema resuelto 7.3.

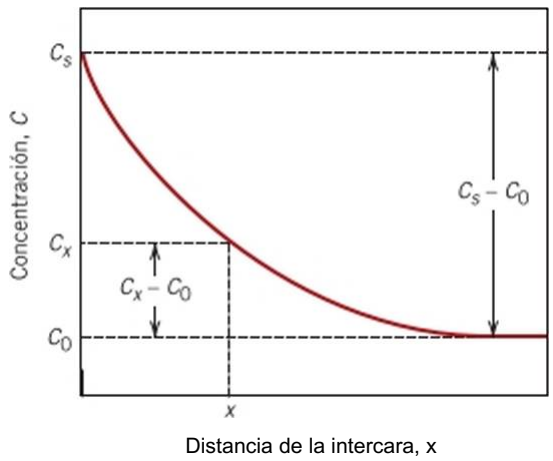



Figura 7.6 Perfiles de concentración para la difusión en estado no estacionario. Los parámetros de concentración están relacionados con la Ecuación 7.5.

## PROBLEMA RESUELTO 7.2

### Difusión en estado no estacionario. Cálculo del tiempo I

carburación (o cementación)

Para algunas aplicaciones tecnológicas es conviene endurecer la superficie del acero (aleación de hierro-carbono) sin afectar al interior. Un método para conseguir este fin consiste en incrementar la concentración de carbono de la superficie, mediante un proceso denominado carburación (o cementación): la muestra de acero se somete, a elevada temperatura, a una atmósfera rica en un hidrocarburo gaseoso, tal como el metano ($CH_4$).

Una aleación férrica, con una concentración inicial uniforme de 0,25 % en peso de carbono, se trata a 950 °C. Si la concentración de carbono de la superficie se eleva y se mantiene

a 1,20 % en peso, ¿cuánto tiempo se necesita para conseguir un contenido del 0,80 % en peso a 0,5 mm de profundidad? El coeficiente de difusión del carbono en el hierro, a esta temperatura. es 1,6 x 10 11 m2/s. Se supone que la muestra es semiinfinita.

*Solución*

Se trata de un problema de difusión en estado no estacionario, en el que la composición superficial se mantiene constante. Se utiliza la Ecuación 7.5. Tenemos los valores de todos los parámetros de esta expresión menos el tiempo /:

$C_o$ = 0,25% en peso
$C_v$ = 1,20% en peso
$C_x$ = 0,80% en peso
x = 0,50mm = 5 x $10^{4-}$ m
£>=l,6x 10 " $m^2$/s

Así,

$$\frac{c_x - Co}{\bar{C}, - C_o} = \frac{0,80 \sim 0,25}{1,20\ 0,25 - e} = \frac{(5 \times 10^{4-}m)}{.x\ 1,6)1\hat{}2\ 10''.(m^2/s)(r}$$

$$0,4210 = crf \qquad s\ 62,5'^{2}\backslash$$

A partir de los datos de la Tabla 7.1 se determina el valor de z, cuya función de error es 0,4210. Se hace la siguiente interpolación:

| ·F | erf(z) |
|---|---|
| 0,35 | 0,3794 |
| *z* | 0,4210 |
| 0,40 | 0,4284 |
| *z* ~ 0,35 | 0,4210 - 0,3794 |
| 0,40 - 0,35 | 0,4284 - 0,3794 |

o

$$z = 0,392$$

Por tanto

$$\frac{62,5\ s^{12,}}{} = - = {}^{n}0,392$$

y, despejando /, se tiene que

$$t = \frac{62,5\ s^{12}\backslash^{2}}{0,392\ /} = 25\ 400\ s = 7,1\ h$$

## PROBLEMA RESUELTO 7.3

### Difusión en estado no estacionario. Cálculo del tiempo II

Los coeficientes de difusión del cobre en aluminio a 500 y a 600 °C son 4,8 x 10 14 y 5,3 x 10 1' $m^2$/s, respectivamente. Determinar aproximadamente el tiempo necesario para conseguir, a 500 °C, la misma difusión del Cu en Al en un punto determinado, que la correspondiente a un tratamiento de 10 h a 600 °C.

*Solución*

F.n este ejercicio de difusión se ha de utilizar la Ecuación 7.66. La composición de ambas difusiones es igual en la misma posición, $x_0$, por tanto a partir de la expresión 7.6b se puede decir que

$$\frac{x^2}{Dt}_{500} = \frac{x^2}{Dt}_{600}$$

por tanto?

$$Dt_{500} = Dt_{600}$$

y de aquí,

$$t_{600} = \frac{(5{,}3 \times 10^{-13}\ m^2/s)(10\ h)}{4{,}8 \times 10^{-14}\ m^2/s} = 110{,}4\ h$$

## 7.5 FACTORES DE LA DIFUSIÓN

### Sustancias que difunden

La magnitud del coeficiente de difusión *D* es indicativa de la velocidad de difusión atómica. Las sustancias que difunden y los materiales a través de los cuales ocurre la difusión influyen en los coeficientes de difusión. Por ejemplo existe notable diferencia entre la autodifusión del hierro y la interdifusión del carbono en hierro *a* a 500 °C, y se refleja en que el valor de *D* es mayor para la interdifusión del carbono ($3{,}0 \times 10^{-21}$ frente a $1{,}4 \times 10^{-12}$ nr/s). Esta comparación también evidencia la diferencia en las velocidades de la difusión vía vacantes y la difusión vía intersticial. La autodifusión ocurre por el mecanismo de las vacantes y la difusión del carbono en hierro por el mecanismo intersticial.

### Temperatura

La temperatura ejerce gran influencia en los coeficientes y en las velocidades de difusión. Por ejemplo, para la autodifusión del Fe en Fe «, al aumentar la temperatura desde 500 °C a 900 °C, el coeficiente de difusión aumenta en seis órdenes de magnitud (de $3{,}3 \times 10^{-21}$ a $1{,}8 \times 10$ nr/s). La dependencia del coeficiente de difusión con la temperatura cumple la siguiente expresión:

Dependencia del coeficiente de difusión con la temperatura

$$D = D_o \exp\left(\frac{-Q_d}{RT}\right) \qquad (7.8)$$

donde

$D_o$ = factor independiente de la temperatura (nr/s)

energía de activación

$Q_d$ = energía de activación para la difusión (J/mol o eV/átomo)

$R$ = constante de los gases, 8,31 J/mol ·K o $8{,}62 \times 10^{-5}$ cV/átomo K

$T$= temperatura absoluta (K)

La energía de activación se puede interpretar como la energía requerida para producir el movimiento difusivo de un mol de átomos. Los coeficientes de difusión relativamente pequeños requieren gran cantidad de energía de activación. En la Tabla 7.2 se recogen los

·Para situaciones en las que el tiempo de difusión y la temperatura son variables, y en las que la composición permanece constante para algunos valores de x, la Ecuación 7.6b adopta la forma

$$Dt = \text{constante} \qquad (7.7)$$

labia 7.2 Tabulación de da- tos de difusión

| Sustancias difusivas | Metal disolvente | A. ($m^2/s$) | *Qj* (J/mol) |
|---|---|---|---|
| | Difusión intersticial | | |
| $C^b$ | Fe *(a* o BCC)‘′ | 1,1 X 10“ | 87400 |
| $C^c$ | Fe (y o FCC)‘′ | 2,3 x 10“ | 148000 |
| N′″ | Fe *(a* o BCC)‘′ | 5,0 x 10“ | 77000 |
| $N^c$ | Fe (y o FCC)‘′ | 9,1 x 10“ | 168000 |
| | Autodifusión | | |
| Fe‘ | Fe *(a* o BCC)‘′ | 2,8 x 10“ | 251000 |
| Fe‘ | Fe (y o FCC)‘′ | 5,0 x 10“ | 284000 |
| Cu" | Cu (FCC) | 2,5 x 10“ | 200000 |
| Al‘ | Al (FCC) | 2,3 x 10“ | 144000 |
| Mg‘ | Mg (HCP) | 1,5 x 10“ | 136000 |
| Zn‘ | Zn (HCP) | 1,5 x 10“ | 94000 |
| Mo-′ | Mo (BCC) | 1,8 x 10“ | 461000 |
| Ni‘′ | Ni (FCC) | 1,9 x 10“ | 285000 |
| | Interdi fusión (vacantes) | | |
| Zn‘ | Cu (FCC) | 2,4 x 10“ | 189000 |
| Cu‘- | Zn (HCP) | 2,1 x 10“ | 124000 |
| Cu‘- | Al (FCC) | 6,5 x 10“ | 136000 |
| Mg* | AI (FCC) | 1,2 x 10“ | 130000 |
| Cu‘- | Ni (FCC) | 2,7 x 10“ | 256000 |
| Ni‘′ | Cu (FCC) | 1,9 x 10“ | 230000 |

"Hay dos conjuntos de coeficientes de difusión para el hierro porque este metal experimenta una transformación de fase a 912 °C; a temperaturas inferiores a 912 °C es estable el hierro-« BCC, mientras que para temperaturas superiores es estable el hierro-y FCC.

′,Y. Adda y J. Philibert, *Diffusion Dans Les Solides,* Universidad de Francia, París, 1966.

‘E. A. Brandes y G. B. Brook (Editors), *Smithells Metals Reference Book,* 7a edición, Butterworths, Oxford. 1992.

'J. Askill, *Tracer Diffusion Data for Metals, Alloys, and Simple Oxides,* IFI/Plenum, New York, 1970.

coeficientes de interdi fusión, de autodi fusión y de interdifusión y los valores de la energía de activación para varios sistemas de difusión.

Tomando logaritmos naturales en la Ecuación 7.8 resulta

$$\ln D_0 - \frac{Q_d}{R}\left(\frac{1}{T}\right)$$

o, en términos de logaritmos en base 10,

logo = iog£>$_0$ - $Q_{if}$ ( 1 \ (7■9b>

Dado que Z)$_o$, $Q_{(i}$ y $R$ son constantes, la expresión 7.9b adopta la forma de la ecuación de una recta:

$$y = b + mx$$

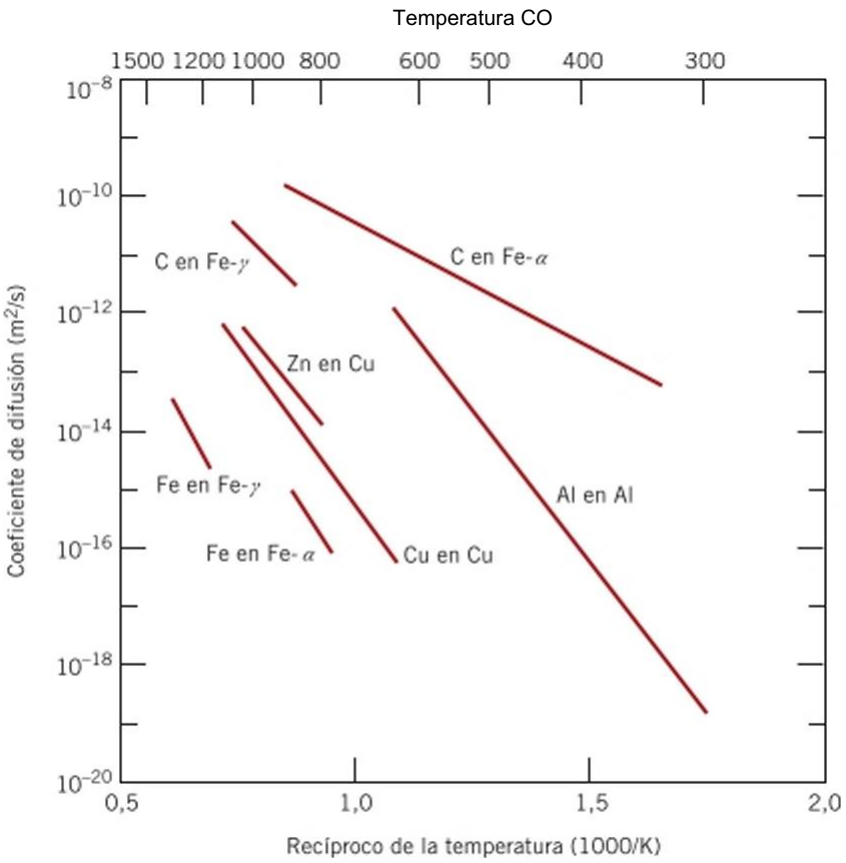



Figura 7.7 Gráficas de los logaritmos de los coeficientes de difusión frente al recíproco de la temperatura absoluta para varios metales. [Datos recogidos de C. J. Smithclls y E. A. Brandes (Editores). *Metals Reference Book,* 5ª edición, Butterworths, Londres, 1976].

donde *y* y x son variables análogas a log *Dy \ÍT.* Si se representa gráficamente log *D* frente a la recíproca de la temperatura absoluta, resulta una recta con pendiente -*QJ2¿R* y cuya ordenada en el origen es Z)$_{(>}$. De este modo se determinan experimentalmente los valores de *Qd* Y A· En la Figura 7.7 están representadas las gráficas para diversas aleaciones y se aprecia una relación lineal en todos los casos.

*Autoevaluación 7.1* Clasificar las magnitudes de los coeficientes de difusión de mayor a menor para los siguientes sistemas:

N en Fe a 700 °C
Cr en Fe a 700 °C
N en Fe a 900 °C
Cr en Fe a 900 °C

Ahora justificar este orden. *(Nota·*. Tanto Fe como Cr tienen estructura cristalina BCC, y los radios atómicos de Fe, Cr y N valen 0,124,0,125 y 0,065 nm, respectivamente. Consultar la Sección 6.4).

(Respuesta en www.reverte.com microsites.callister2e).

*Autoevaluación 7.2* Considerar la autodifusión de dos metales hipotéticos A y B. Sobre un gráfico esquemático de In *D* frente a l/T. representar (y designar) rectas para ambos metales, dado que $D_0$(A) > D„(B) y fi/A) > fí/B).

(Respuesta en www.rcverte.com microsites callister2c).

## PROBLEMA RESUELTO 7.4

### Determinación de coeficientes de difusión

Utilizando la Tabla 7.2, calcular el coeficiente de difusión del magnesio en aluminio a 550 °C.

*Solución*

Los coeficientes de difusión se determinan aplicando la Ecuación 7.8. Los valores de /)$_0$ y $Q_d$, a partir de la Tabla 7.2, son 1,2 x 10 $^4$ m$^2$/s y 130 kJ/mol, respectivamente. Por tanto,

$$D = (1{,}2 \times 10^{-4}\ \text{m}^2/\text{s})\exp\left[\frac{-130\,000\ \text{J/mol}}{(8{,}31\ \text{J/mol}\cdot\text{K})(550 + 273\ \text{K})}\right]$$

$$= 6{,}7 \times 10^{-13}\ \text{m}^2/\text{s}$$

## PROBLEMA RESUELTO 7.5

### Cálculos de energía de activación y del coeficiente de difusión

La figura 7.8 muestra un gráfico del logaritmo (base 10) del coeficiente de difusión frente al recíproco de la temperatura absoluta para la difusión del cobre en oro. Determinar los valores de la energía de activación y del coeficiente de difusión.

*Solución*

De la Ecuación 7.9b, la pendiente del segmento lineal de la Figura 7.8 es igual a -Q/2,3/? y la intersección para 1/7= 0 proporciona el valor de log $D_{(}$. Asi, la energía de activación se determina como

$$Q_{(i} = -2{,}3/?(\text{pendiente}) = -2{,}3/?\left[\Delta\left(\frac{1}{T}\right)\right]\text{A(logZ))}$$

$$= -2{,}3/?\ \frac{\text{logZJ! - logD}_2}{}$$

donde £), y $D_2$ son los valores del coeficiente de difusión a 1/7, y l/7$_2$, respectivamente. Arbitrariamente se considera 1/7, = 0,8 x 10$^3$-(K)$^1$- y l/7$_2$= 1,1 x 10$^3$-(K) y en ese caso, se pueden localizar los valores de $D_{f}$ y $D_2$ en el segmento de la Figura 7.8.

[Observación: El eje vertical de la Figura 7.8 está en escala logarítmica (base 10); sin embargo, los valores de los coeficientes de difusión real están anotados en este eje. Por ejemplo, para $D$ = 10 $^{14}$ nr/s el logaritmo de $D$ es -14,0, *no* 10 $^{14}$. Además, esta escala logarítmica afecta a la lectura de valores en los intervalos, de modo que, por ejemplo, una valor intermedio entre 10 $^{14}$ y 10$^{15}$- no es 5 x 10 $^{15}$, sino más bien 103,2 = $^{5'4,}$-x 10$^{15}$-.]

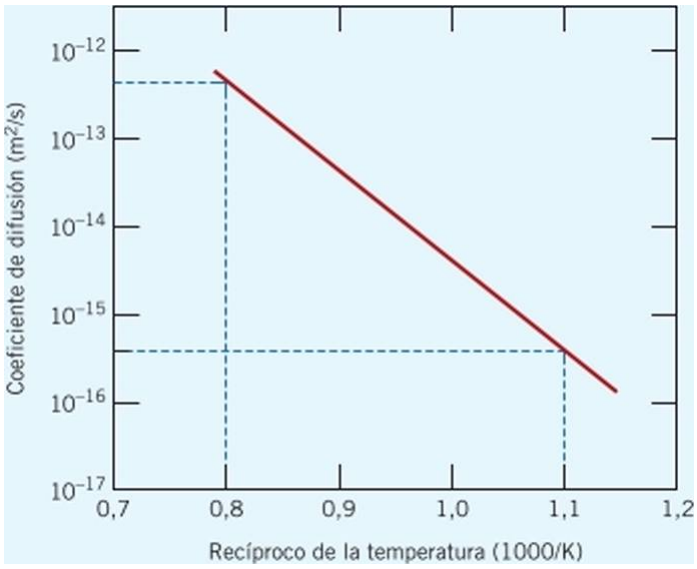



**Figura 7.8** Gráfica del logaritmo del coeficiente de difusión frente al recíproco de la temperatura absoluta para la difusión del cobre en oro.

Así, de la Figura 7.8, a $MT_X$ = 0,8 x 10 $^3$ (K)$^{1-}$, log $D_x$ = -12,40 mientras que para l/7'$_2$ = 1,1 x 10 $^{-'}$ (K)$^{1-}$, log $D_2$ = -15,45 y la energía de activación, calculada a partir de la pendiente del segmento de la Figura 7.8, es

$$Qd = -2,3/? \quad \frac{\text{logD! - log£>}_2}{}$$

$$= -2,3(8,31 \text{ J/mol-K}) \quad \frac{-12,40 - (-15,45)}{0,8 \times 10^{3-}(K)1,1 - '^{-} \times 10^{3-}(K)^{-'}\_}$$

= 194 000J/mol = 194kJ/mol

Ahora, en lugar de intentar una extrapolación gráfica para determinar el valor de /)$_0$, se puede obtener un valor más preciso tratando analíticamente la Ecuación 7.9b, consiguiendo un valor específico de *D* (o log *D)* y su correspondiente 7'(o 1/7) a partir de la Figura 7.8. Sabiendo que log *D* = 15,45 a \/*T* = 1,1 x 10 $^3$ (K)$^{1-}$, se tiene que

$$\text{logZ)}_0 = \text{log£>} + \quad \text{—}$$
$$\text{b b} \quad 2,3/? \backslash 77$$

$$= -15,45 + \frac{(194\ 000 \text{ J/mol})(1,1 \times 10^{3}[K]\ *)}{(2,3)(8,31 \text{ J/mol-K})}$$

= -4,28

Así, $D_o$ = $10^{28.4-}$ m$^2$/s = 5,2 x $10^{5-}$ m$^2$/s.

## EJEMPLO DE DISEÑO 7.1

### Especificaciones de temperatura-tiempo para tratamientos térmicos de difusión

La resistencia al desgaste de un engranaje de acero aumenta por endurecimiento de la superficie. Esto se consigue aumentando el contenido de carbono de la capa superficial por difusión de carbono en el acero; el carbono se suministra desde una atmósfera rica en carbono, a temperatura elevada y constante. Inicialmente el acero contiene 0,20 % C en peso, mientras en la superficie se mantiene una concentración de 1,00 % C en peso. Para que este tratamiento sea efectivo se debe conseguir un contenido en carbono del 0,60 % en peso a una distancia de 0,75 mm por debajo de la superficie. Especificar las condiciones del tratamiento térmico apropiado, en términos de temperatura (entre 900 °C y 1050 °C) y de tiempo. Utilizar datos de la Tabla 7.2 para la difusión del carbono en hierro-y.

*Solución*

Dado que se trata de un proceso de difusión en estado no estacionario, se emplea la Ecuación 7.5, utilizando los siguientes valores para los parámetros de concentración:

$C_o$ = 0,20 % C en peso
$C_5$ = 1,00 % C en peso
$C_x$ = 0,60 % C en peso

Por consiguiente,

$$\frac{C_x - C_o}{C_v - C_o} = \frac{0,60 - 0,20}{1,00 - 0,20} = 1 \text{ — orí } \frac{, í .v \backslash}{\backslash 2<Dt/}$$

y así,

$$0,5 = \text{erf}\left(\frac{}{\backslash 2<D7/}\right)$$

Considerando una interpolación, como la del Problema resuelto 7.2, y los datos de la Tabla 7.1, se encuentra

$$\frac{x}{2<Dt} = 0{,}4747 \qquad (7.10)$$

El problema especifica que x = 0,75 mm = 7,5 x 10 4 m. Por consiguiente,

$$\frac{7{,}5 \times 10^{4-}\text{m}}{2x757} = 0{,}4747$$

Esto conduce a

$$Dt = 6{,}24 * 10^{7-}\text{m}^2$$

Además, el coeficiente de difusión depende de la temperatura según la Ecuación 7.8 y, según la Tabla 7.2, para la difusión del carbono en hierro-}', $D_o$= 2,3 x 10 ? $m^2/s$ y $Q_{(i}$= 148 000 J/mol. Por lo tanto,

Dt», = »» D o í i exp Q<i \ y RT y (/) = 6,24 x 10⁷⁻ m²

$$(2{,}3 \times 10^{5-}\ \text{m}^2/\text{s})\exp\frac{148\ 000\ \text{J/mol}}{(8{,}31\ \text{J/mol}\cdot\text{K})(T)}\ (/) = 6{,}24 \times 10^{7-}\text{m}^2$$

y despejando el valor del tiempo /, se obtiene

$$/(\text{en s}) = \frac{0{,}0271}{\exp(\text{-------} / 17810}$$

Así, el tiempo de difusión requerido se calcula para una temperatura determinada (en K). La siguiente tabla proporciona valores de / para cuatro temperaturas diferentes, que se encuentran dentro de intervalo especificado en el problema.

| Temperatura | Tiempo | |
|---|---|---|
| (°C) | s | h |
| 900 | 106400 | 29,6 |
| 950 | 57200 | 15,9 |
| 1000 | 32300 | 9,0 |
| 1050 | 19000 | 5,3 |

## 7.6 DIFUSIÓN EN SEMICONDUCTORES

Una tecnología que considera la difusión en estado sólido es la fabricación de circuitos integrados de semiconductores (CI) (Sección 19.15). Cada chip de circuito integrado es una delgada oblea cuadrada, que tiene dimensiones del orden de 6 mm x 6 mm x 0,4 mm, en la cual se han incrustado millones de circuitos y dispositivos electrónicos interconectados en una de sus caras. Los monocristalcs de silicio son el material básico para muchos Cl. Con el propósito de que estos dispositivos CI funcionen satisfactoriamente, se deben incorporar concentraciones muy precisas de una impureza (o varias) en regiones espaciales diminutas de la oblea de silicio, siguiendo un modelo muy complejo. Una manera de llevar a cabo este proceso es mediante difusión atómica.

Típicamente, se utilizan dos tratamientos térmicos en este proceso. En cl primero, o *etapa de predeposición,* los átomos de impurezas difunden en el silicio, a menudo a partir de una fase gaseosa, cuya presión parcial se mantiene constante. De este modo, la composición superficial de la impureza también se mantiene constante con el tiempo y la

concentración de impurezas en el interior del silicio es función de la posición y del tiempo, según la Ecuación 7.5,

$$\frac{G - C_o}{C_S - C_O} \qquad (x \backslash \backslash 2>lDf)$$

Los tratamientos de prcdcposición normalmente se realizan a temperaturas comprendidas entre 900 °C y 1000 °C, durante un tiempo inferior a 1 h.

El segundo tratamiento, a veces denominado *termomigración* o *postdeposición* (o *drive-in diffusion),* se utiliza para transportar átomos de impurezas hacia el interior del silicio con el fin de proporcionar concentraciones adecuadas sin aumentar el contenido total de impurezas. Este tratamiento se realiza a temperaturas superiores a las utilizadas en la prcdcposición (hasta aproximadamente 1200 °C) y también en una atmósfera oxidante, con el fin de formar una capa de óxido en la superficie. Las velocidades de difusión a través de esta capa de $SiO_2$ son relativamente lentas, de manera que muy pocos átomos de impurezas difunden y escapan del silicio. En la Figura 7.9 se muestran perfiles esquemáticos de concentración, a tres tiempos distintos, para este proceso de difusión, que se pueden comparar y contrastar con los de la Figura 7.5, en el caso de que la concentración superficial de especies difusivas se mantenga constante. Además, en la Figura 7.10 se comparan (esquemáticamente) perfiles de concentración de los tratamientos de predeposición y termomigración.

Si se supone que los átomos de impurezas introducidos durante el tratamiento de predeposición se confinan en una muy delgada capa de la superficie del silicio (que, desde luego, sólo es una aproximación), la solución a la segunda ley de Fick (Ecuación 7.4b) para la termomigración adopta la forma

$$C(x,t) = \frac{r_i \cdot 2o / x^2 \backslash}{\wedge/)t} \exp - \frac{}{\backslash 4/)t /} \qquad (7\text{-H})$$

Aquí <2o representa la cantidad total de impurezas en el sólido, introducidas en la etapa del tratamiento de la predeposición (en número de átomos de impurezas por unidad de área) y todos los otros parámetros de esta ecuación tienen los significados citados previamente. Además, se puede demostrar que

$$Qo = 2C_S \frac{\overline{D_P>P}}{71} \qquad (7.12)$$

donde $C_s$ representa la concentración superficial en la etapa de prcdcposición (Figura 7.10), que se ha mantenido constante, $D_p$ es el coeficiente de difusión y $t_p$ es el tiempo del tratamiento de predeposición.

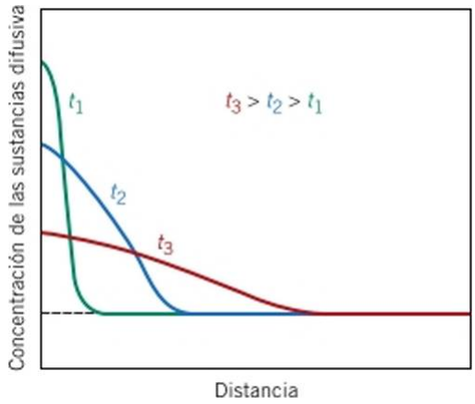



Figura 7.9 Esquema de perfiles de concentración para la difusión en el tratamiento de termomigración para semiconductores, para tres valores diferentes de tiempo, /!, /$_2$ y

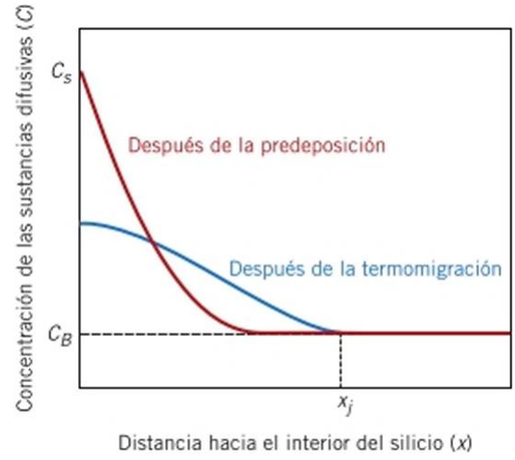



Figura 7.10 Esquema de perfiles de concentración para la difusión después del tratamiento de (1) predeposición y (2) termomigración en semiconductores. También se muestra la profundidad de superposición, $x_p$

Otro parámetro importante de la difusión es la *profundidad de difusión. x¿,* que representa la distancia (valor de A ) para la cual la concentración de las impurezas que han difundido es igual a la concentración de éstas en el interior del silicio (Q) (Figura 7.10). En la etapa de termomigración, $x_j$ se calcula con la siguiente expresión

$$(Wjtj)\ \text{In} \qquad \frac{Qo}{Cg^{\wedge}nDjt,/)}^{1/2} \qquad (7.13)$$

donde $D_d$ y $t_d$ representan, respectivamente, el coeficiente de difusión y el tiempo para la etapa de termomigración.

## PROBLEMA RESUELTO 7.6

### Difusión del boro en silicio

Se persigue una difusión de átomos de boro en una oblea de silicio, considerando tratamientos de predeposición y de termomigración. La concentración interior de B es I x l()?0 átomos/m$^3$. El tratamiento de predeposición se realiza a 900 °C durante 30 min y la composición de B en la superficie se mantiene constante en 3 x $10^{26}$ átomos/m-'. La termomigración se realiza a 1100 °C durante 2 h. En cuanto a los coeficientes de difusión de B en Si, los valores de $Q_d$ y son 3,87 cV/átomo y 2,4 x $10^{-3}$ nr/s, respectivamente.

(a) Calcular el valor de $Q_{Xj}$.

(b) Determinar el valor de A-,· para una etapa de termomigración.

(c) También, para termomigración, calcular la concentración de átomos de B a 1 pm por debajo de la superficie de la oblea de silicio.

#### *Solución*

(a) El valor de 2″ se calcula mediante la Ecuación 7.12. Sin embargo, antes de empezar, es necesario determinar el valor de *D* para el tratamiento de prcdcposición *[*$D_p$ a T= $T_p$ = 900 °C (1173 K)] usando la Ecuación 7.8. *(Nota'.* para el valor de la constante *R* en la Ecuación 7.8 se considera la constante de Boltzmann A-, cuyo valor es 8,62 x 10 ? eV/átomo K). Así,

$$D_p = D_{()} \exp\left(-\frac{Q_d}{kT_p}\right)$$

$$= (2{,}4 \times 10^{-3}\ \text{m}^2/\text{s}) \exp\left(\frac{-3{,}87\ \text{eV/átomo}}{(8{,}62 \times 10^{5-}\ \text{cV/átomo}\cdot\text{K})(1\ 173\ \text{K})}\right)$$

$$= 5{,}73 \times 10^{20-}\text{m}^2/\text{s}$$

El valor de $Q_o$ *se* calcula como sigue,

$$2o = 2C.\ \frac{Dp*P}{7T}$$

$$= (2)(3 \times 10^{26}\ \text{átomos/m}^3)\ \frac{(5{,}73 \times 10^{20}\ \text{m}^2/\text{s})(30\ \text{min})(60\ \text{s/min})}{JT}$$

$$= 3{,}44 \times 10^{18}\ \text{átomos/m}^2$$

(b) El cálculo de la profundidad de difusión requiere el uso de la Ecuación 7.13. Sin embargo, antes es necesario calcular el valor de *D* a la temperatura del tratamiento de termomigración [D$_{<z}$a 1100 °C(1373 K)]. Así,

$$D_d = (2{,}4 \times 10^{3-}\ \text{m}^2/\text{s}) \exp\left(\frac{3{,}87\ \text{eV/átomo}}{(8{,}62 \times 10^{5}\ \text{eV/átomo}\cdot\text{K})(1373\ \text{K})}\right)$$

$$= 1{,}51 \times 10^{7,-}\text{m}^2/\text{s}$$

Ahora, a partir de la Ecuación 7.13,

$$(42)^{\wedge}/^{\wedge}) \text{ In } \frac{}{B^{\wedge}D_d t_d}^{1/2}$$

$$(4)(\ 1{,}51 \times 10^{17\text{-}}\ m^2/s)(7200\ s) \times$$

$$\text{In } \frac{3{,}44 \times 10^{ls}\text{átomos/nr}}{(1 \times 10^{2\circ}\text{átomos/m}^3)>/(7t)(l{,}51 \times 10^{7,\text{-}}\text{nr/s})(7200\text{s})}^{-,\ 1/2}$$

$$= 2{,}19 \times 10^{6\text{-}}\text{m} = 2{,}19\ \text{pun}$$

(c) Para .v = 1 pm, en una etapa de termomigración, se calcula la concentración de átomos B usando la Ecuación 7.11 y los valores de $Q_o$ y $D_d$ determinados anteriormente,

$$C(x, t) = \frac{A}{} \exp\left(\frac{x^2}{}\right)$$

$$\frac{3{,}44 \times 1O^{IS}\text{átomos/nr}}{V(/r)(l{,}51 \times 10^{7,\text{-}}\text{m}^2/\text{s})(7200\text{s})} \frac{(1 \times 10^{6\text{-}}\text{m})^2}{e^{XP}\ (4)(\ 1{,}51 \times 10^{\ 17}\ \text{m}^2/\text{s})(7200\ \text{s})}$$

$$= 5{,}90 \times 10^{23}\ \text{átomos/m}^3$$

## CONTENIDOS INNOVADORES

### *Aluminio para las interconexiones de circuitos integrados*

Con posterioridad a las etapas de prcdcposición y termodifusión que se acaban de describir, otra etapa importante en el proceso de fabricación de un CI es la deposición de un camino conductor muy delgado y estrecho entre circuitos, para facilitar el paso de la corriente de un dispositivo a otro. Estos caminos se denominan *interconectores* y se muestran algunos en la Figura 7.11, en una imagen del CI por microscopía electrónica de barrido. Naturalmente, el material utilizado para fabricar interconectores debe tener elevada conductividad eléctrica, por lo que se utilizan metales, en tanto que son los materiales de mayor conductividad. La Tabla 7.3 proporciona valores para los metales más conductores: plata, cobre, oro y aluminio. Desde el punto de vista de la conductividad y descartando el coste, Ag es el metal más interesante para esta aplicación, seguido de Cu, Au y Al.

Una vez depositadas estas interconexiones, todavía es necesario someter el CI a otro tratamiento térmico que se puede ejecutar a unos 500 °C. Si durante este tratamiento hay difusión significativa del metal interconcctor dentro del silicio, la funcionalidad eléctrica del CI será nula. Dado que la extensión de la difusión

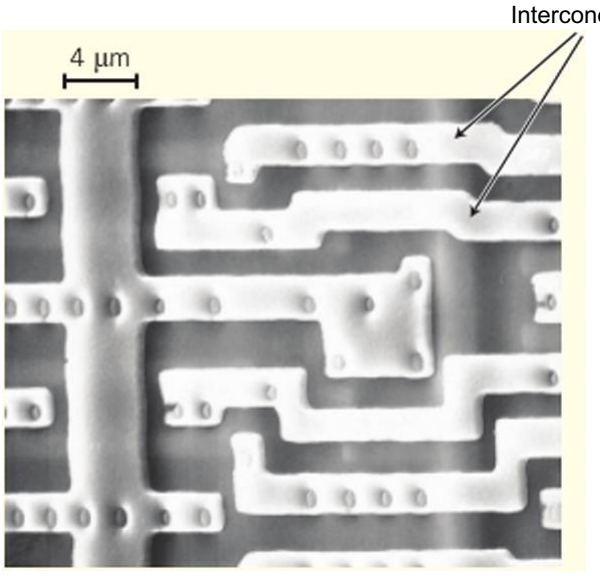



Figura 7.11 Micrografia de microscopía electrónica de barrido de un CI, en el cual se aprecian interconexiones de aluminio, a (aproximadamente) x 2000. (Fotografía cortesía de *National Semiconductor Corporation.)*

depende de la magnitud del coeficiente de difusión, es necesario seleccionar un metal interconector que tenga un valor pequeño de *D* en silicio. La Figura 7.12

*(continúa)*

**Tabla 7.3** Valores de la conductividad eléctrica, a temperatura ambiente, para plata, cobre, oro y aluminio (ios cuatro metales de mayor conductividad)

| Metal | Conductividad eléctrica [(ohm-in)$^{1}$-] |
|---|---|
| Plata | 6,8 x $10^7$ |
| Cobre | 6,0 x $10^7$ |
| Oro | 4,3 x $10^7$ |
| Aluminio | 3,8 x $10^7$ |

traza el logaritmo de *D* frente a \/*T* para la difusión en silicio de los metales cobre, oro, plata y aluminio. Además, a 500 °C se han representado los valores de *D* de estos metales, y puede verse que el coeficiente de difusión del aluminio en silicio (3,6 x 10 $^{26}$ $m^2/s$) es, por lo menos, ocho órdenes de magnitud inferior (esto es, un factor $10^x$) a los valores de los otros tres metales.

En efecto, el aluminio se emplea para la interconexión de circuitos integrados; aun cuando su conductividad eléctrica es ligeramente inferior a la de la plata, el cobre o el oro, su extremadamente bajo coeficiente de difusión lo convierte en el material seleccionado para esta aplicación. También se emplea como interconexión una aleación aluminio, cobre y silicio (94,5 % Al-4 % Cu-1,5 % Si) que, además de unirse fácilmente

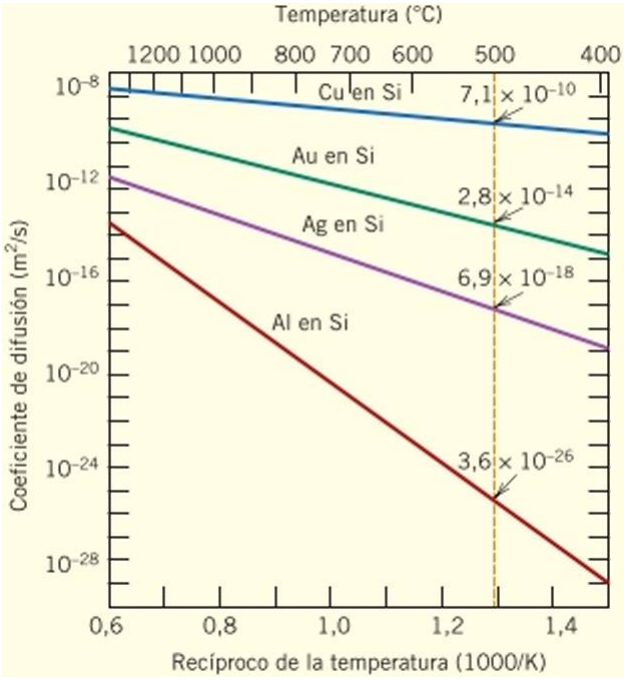



**Figura 7.12** Representación de los gráficos lineales del logaritmo de *D* frente a 1/7'(K) para la difusión de cobre, oro, plata y aluminio en silicio. También se indican los valores de *D* a 500 °C.

a la superficie del chip, es más resistente a la corrosión que el aluminio puro.

Recientemente se ha utilizado cobre para estas interconexiones, aunque se hace necesario depositar, previamente, una delgada capa de tántalo o nitruro de tántalo, para impedir la difusión del cobre en el silicio.

## 7.7 OTROS TIPOS DE DIFUSIÓN

La migración atómica tiene lugar, también, a lo largo de dislocaciones, límites de grano y superficies externas. Estos tipos de difusión se denominan a veces *difusión "en cortocircuito "* porque ocurren a una velocidad mucho mayor que la difusión volumétrica. Sin embargo, en la mayoría de las situaciones, la contribución de este tipo de difusión es insignificante si se compara con el flujo total de difusión, ya que el área de la sección a cruzar por los átomos es extraordinariamente pequeña.

## 7.8 DIFUSIÓN EN MATERIALES IÓNICOS Y POLIMÉRICOS

Se pueden extrapolar algunos de los principios de difusión a los materiales iónicos y poliméricos.

### Materiales iónicos

Para los compuestos iónicos, el fenómeno de difusión es más complicado que para los metales, ya que es necesario considerar el movimiento difusivo de dos tipos de iones que tienen cargas opuestas. La difusión en estos materiales ocurre habitualmcntc por el mecanismo de vacantes (Figura 7.3¿z). Como se ha señalado en la Sección 6.4, con el fin de

mantener la neutralidad de carga en un material iónico, conviene decir lo siguiente sobre las vacantes: (1) las vacantes iónicas aparecen en pares [como con el defecto Schottky (Figura 6.3)], (2) se forman compuestos no estequiométricos (Figura 6.4) y (3) se crean por impurezas sustitucionalcs con carga distinta a la de los iones del disolvente (Problema resuelto 6.4). En cualquier situación asociada con el movimiento difusivo de un ion, hay transferencia de carga eléctrica. Con el fin de mantener neutralidad de carga localizada en la vecindad del ion que se mueve, otra especie de igual y opuesta carga debe acompañar el movimiento difusivo del ion. Las posibles especies cargadas son: otra vacante, un átomo de impureza o un portador electrónico [p. ej., electrón libre o hueco (Sección 19.6)]. Se deduce que la velocidad de difusión de este par cargado eléctricamente está limitada por la velocidad de difusión de la especie más lenta.

Cuando se aplica un campo eléctrico sobre un sólido iónico, los iones cargados eléctricamente migran (es decir, difunden) en respuesta a las fuerzas que se ejercen sobre ellos. Como se expone en la Sección 19.16, este movimiento iónico origina una corriente eléctrica. Además, la conductividad eléctrica es función del coeficiente de difusión (Ecuación 19.23), por lo que, en consecuencia, muchos de los datos de difusión en sólidos iónicos proceden de medidas de conductividad eléctrica.

## Materiales poliméricos

En materiales poliméricos, el interés se centra más en el movimiento de difusión de pequeñas moléculas ajenas a la estructura molecular (p. ej., $O_2$, $H_2O$, $CO_2$, $C1I_4$) que en el movimiento de cadenas atómicas dentro del polímero. Las características de absorción y permeabilidad de un polímero se relacionan con el grado de difusión en el material de estas sustancias. La penetración de estas moléculas puede conducir al hinchamiento y/o a reacciones químicas que, a menudo, degradan las propiedades mecánicas y físicas del material (Sección 18.11).

Las velocidades de difusión en las regiones amorfas son mayores que en las regiones cristalinas, dado que la estructura del material amorfo es más “abierta”. Este mecanismo de difusión es análogo al de la difusión intersticial en los metales, ya que, en los polímeros, el movimiento difusivo ocurre a través de pequeños vacíos entre cadenas poliméricas que van de una región amorfa a otra región vecina.

El tamaño de la molécula que difunde también afecta a la velocidad de difusión: las moléculas pequeñas difunden más rápidamente que las grandes. La difusión es más rápida para moléculas químicamente inertes que para aquellas que interactúan con el polimero.

Una etapa de la difusión a través de una membrana de polímero es la disolución de las especies moleculares en el material de la membrana. Esta disolución es un proceso que depende del tiempo y, si es más lenta que el movimiento difusivo, limita la velocidad total de la difusión. En consecuencia, las propiedades de la difusión de los polímeros se suelen caracterizar por el *cociente de permeabilidad* (designado por $P_v$) que, si en la membrana polimèrica se cumple el estado estacionario, modifica la primera ley de Fick (Ecuación 7.2) de la forma siguiente

$$J = -P_M \frac{\Delta P}{\Delta} \tag{7.14}$$

En esta expresión,./ es el flujo de difusión del gas a través de la membrana (cmVcm ·s, en condiciones estándar), es el coeficiente de permeabilidad, Av es el espesor de la membrana y AP es la diferencia de presión del gas a través de la membrana. Para pequeñas moléculas en polímeros semicristalinos el coeficiente de permeabilidad se aproxima al producto del coeficiente de difusión *(D) y* la solubilidad (5) de la especie difusiva en el polímero, es decir.

(7-15)

Tabla 7.4
Coeficiente de permeabilidad, $P_M$, a 25 °C de oxígeno, nitrógeno, dióxido de carbono y vapor de agua para diversos polímeros

| | | Λ/ \|X1O$^{13}$- (cm$^3$ STP)(cm)/(cm$^2$ s-Pa)\| | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Polímero | Acrónimo | $O_2$ | $N_2$ | $CO_2$ | $H_2O$ |
| Polictilcno (baja densidad) | LDPE | 2,2 | 0,73 | 9,5 | 68 |
| Polictilcno (alta densidad) | HDPE | 0,30 | 0,11 | 0,27 | 9,0 |
| Polipropileno | PP | 1,2 | 0,22 | 5.4 | 38 |
| Poli(cloruro de vinilo) | PVC | 0,034 | 0,0089 | 0.012 | 206 |
| Policstircno | PS | 2,0 | 0,59 | 7,9 | 840 |
| Poli(cloruro de vinilideno) | PVDC | 0,0025 | 0,00044 | 0.015 | 7,0 |
| Poli(ctilcn tereftalato) | PET | 0,044 | 0,011 | 0,23 | — |
| Poli(tnctil mctacrilato) | PEMA | 0,89 | 0,17 | 3,8 | 2380 |

Fuente: Adaptación de .1. Brandrup, E. H. hnmergut, E. A. Grulke, A. Abe y D. R. Bloch (Editores), *Polymer Handbook,* 4th edition. Copyright © 1999 por John Wiley & Sons, Nueva York. Reproducción con autorización de John Wiley & Sons, Inc.

La Tabla 7.4 recoge los coeficientes de permeabilidad de oxígeno, nitrógeno, dióxido de carbono y vapor de agua en varios polímeros comunes.[6]

Para algunas aplicaciones resultan convenientes bajas velocidades de permeabilidad a través del material polimérico, como sería el caso de alimentos, envases de bebidas, neumáticos y conducciones internas del automóvil. Las membranas poliméricas se utilizan para separar selectivamente una especie química de otra (p. ej., desalinización del agua). En tales circunstancias es normal que la velocidad de permeación de la sustancia a filtrar sea significativamente mayor que la de otras sustancias.

## PROBLEMA RESUELTO 7.7

### Cálculos de flujo de difusión del dióxido de carbono a través de un envase de plástico y vida útil de las bebidas

Las botellas de plástico transparentes utilizadas para contener bebidas carbonatadas (a veces denominadas *carbónicas)* se fabrican de poli(etilen tereftalato) (PET). La efervescencia se debe al dióxido de carbono disuclto ($C0_2$) y, dado que el PET es permeable ai $C0_2$, puede suceder que una bebida carbónica almacenada en botellas de PET pierda su efervescencia. Una botella de 0,6 L tiene una presión interior de $CO_2$ de 400 kPa y la presión exterior de $CO_2$ es 0,4 kPa.

**(a)** Suponiendo condiciones de estado estacionario, calcular el flujo de difusión del $CO_2$ a través de las paredes de la botella.

**(b)** Si la botella debe perder 750 cm' (en condiciones estándar) antes de perder la efervescencia, calcular la vida útil de la botella.

*Nota'.* Suponer que cada botella tiene una superficie de 500 enr y que las paredes tienen un espesor de 0,05 cm.

[6] Las unidades para los coeficientes de permeabilidad de la Tabla 7.4 son inusuales, y se explican de la siguiente manera: cuando la especie molecular que difunde está en fase gaseosa, la solubilidad es igual a

donde C es la concentración de la especie que difunde en el polímero (en unidades de cmVcm' gas) y *P* es la presión parcial (en unidades de Pa). Los volúmenes de gas se consideran para temperatura y presión de condiciones estándar [273 K (0 °C) y 101,3 kPa]. Por lo tanto, las unidades de S son cm'Pacm$^5$. Dado que *D* se expresa en términos de enf/s, las unidades del coeficiente de permeabilidad son (cm$^3$ cm)/(cm$^2$ s Pa).

*Solución*

(a) Es un problema de permeabilidad en el que se usa la Ecuación 7.14. El coeficiente de permeabilidad del $C0_2$ a través del PET (Tabla 7.4) es 0,23 x10 '-' ($cm^3$ cm/cnr s-Pa). Así, el flujo de difusión es

$$-/'M \quad \frac{P2 \sim P.}{A.r}$$

$$= -0{,}23 \times 10^{13} \frac{'' (cm^3 \blacksquare cm)\,(400\ Pa - 400\,000\ Pa)}{(cm^2)(s)(Pa)\qquad 0{,}05\ cm}$$

$$= 1{,}8 \times 10^{7} (cm^3 \cdot cm^2 \blacksquare s)$$

(b) La velocidad de flujo del $CO_2$ a través de la pared de la botella es

$$^{co_2} =$$

donde $A$ es el área de la botella (500 $cm^2$), por consiguiente,

$$\acute{E}_{co,} = [1{,}8 \times 10^{7}\text{-}(cm^3/cm^2 \blacksquare s)](500\ cm^2) = 9{,}0 \times 10^{5}\text{-}cm^3/s$$

El tiempo que tarda en escapar un volumen (K) de 750 cm' de gas, se calcula según

$$\text{tiempo} = \frac{V}{K_{co}} = \frac{750(cm^3 STP)}{9{,}0 \times 10^{5}\ (cm^3\ STP)/s} = 8{,}3 \times 10^{6} s$$

= 97 días (aproximadamente tres meses)

## RESUMEN

**Introducción**

- La difusión en estado sólido significa el transporte de materia dentro de un material sólido mediante movilidad atómica por etapas.
- El término *interdifusión* se refiere a la movilidad de átomos de soluto; para designar la difusión de los átomos de disolvente se utiliza la palabra *autodifusión.*

**Mecanismos de difusión**

Existen dos mecanismos de difusión: por vacantes e intersticial.

La *difusión por vacantes* ocurre por el cambio de un átomo desde una posición reticular normal a una vacante, o lugar reticular vecino vacío.

La *difusión intersticial* hace referencia a átomos que van desde una posición intersticial a otra posición intersticial vecina desocupada.

Para la mayoría de los metales, el mecanismo de difusión intersticial es el más rápido.

**Primera ley de Fick**

- *E\ flujo de difusión* se define como la masa de las especies que difunden a través de la unidad de área de un sólido por unidad de tiempo, de acuerdo con la Ecuación 7.1.
- El flujo de difusión es proporcional al valor negativo del gradiente de concentración de acuerdo con la primera ley de Fick, Ecuación 7.2.
- El *perfil de concentración* es la gráfica resultante de representar la concentración frente a la distancia hacia el interior del material sólido.
- El *gradiente de concentración* es la pendiente de la gráfica de la concentración en un punto determinado.
- En el *estado estacionario* las condiciones de difusión no varían con el tiempo.
- La fuerza impulsora, o motriz, para la difusión en estado estacionario, es el gradiente de concentración *(dCfdx)*

**La segunda ley de Fick, difusión en estado no estacionario**

- Durante la difusión en estado no estacionario hay acumulación o agotamiento de las sustancias que difunden, y el flujo depende del tiempo.
- La expresión matemática para la difusión en estado no estacionario en una única dirección (x), y cuando el coeficiente de difusión es independiente de la concentración, se describe con la segunda ley de Fick, Ecuación 7.4b.
- Para condiciones de contorno de composición superficial constante, la solución para la segunda ley de Fick (Ecuación 7.4b) es la Ecuación 7.5, que incluye una función de error gaussiano.

**Factores que influyen en la difusión**

- La magnitud del coeficiente de difusión indica la velocidad del movimiento atómico y depende de ambas especies (disolvente y soluto) de la difusión, así como de la temperatura.
- El coeficiente de difusión es una función de la temperatura de acuerdo con la Ecuación 7.8.

**Difusión en materiales semiconductores**

- Los dos tratamientos térmicos empleados para difundir impurezas en el silicio, durante la fabricación de circuitos integrados (CI), son prcdcposición y tcrmomigración *(drive-in)*.

  Durante la predeposición los átomos de impurezas, a menudo en forma de gas con presión parcial constante, difunden en el silicio.

  Durante la termomigración los átomos de impurezas penetran más profundamente en el silicio a fin de proporcionar una mejor distribución de concentración, sin incrementar el contenido total de impurezas.
- Los interconectores de circuitos integrados normalmente se realizan de aluminio, en lugar de utilizar metales como cobre, plata y oro, que tienen muy alta conductividad eléctrica. En condiciones de difusión, el tratamiento a elevada temperatura origina difusión del metal en el silicio y queda comprometida la funcionalidad del CI.

**Difusión en materiales iónicos**

- La difusión en materiales iónicos normalmente se produce por el mecanismo de vacantes; la neutralidad de carga localizada se mantiene por el movimiento difusivo conjunto de una vacante cargada y alguna otra entidad cargada.

**Difusión en materiales poliméricos**

- En la difusión en polímeros intervienen pequeñas moléculas que difunden entre las cadenas moleculares por un mecanismo de tipo intersticial, desde una región amorfa a otra adyacente.
- La difusión (o permeación) de especies gaseosas se caracteriza mediante el coeficiente de permeabilidad, que es el producto del coeficiente de difusión y la solubilidad en el polímero (Ecuación 7.15).
- La velocidad del flujo de permeación se expresa utilizando una fórmula modificada de la ley de Fick (Ecuación 7.14).

## Términos y conceptos importantes

Autod i fusión
Carburización (o cementación)
Coeficiente de difusión
Difusión
Difusión de impurezas
Difusión en estado estacionario
Difusión en estado no estacionario
Difusión intersticial
Difusión por vacantes
Energía de activación
Flujo de difusión
Fuerza impulsora o motriz
Gradiente de concentración
Interdi fusión
Perfil de concentración
Primera ley de Fick
Segunda ley de Fick

## REFERENCIAS


Carslaw, H. S. y J. C. Jaeger, *Conduction of Heat in Solids,* 2nd edition, Oxford University Press, Oxford, 1986.

Crank, J., *The Mathematics of Diffusion,* Oxford University Press, Oxford, 1980.

Gale, W. F. y T. C. Totemeier (Editors), *Smithells Metals Reference Book.* 8th edition, Elsevier Butterworth-Heinemann, Oxford. 2004.

Glicksman, M., *Diffusion in Solids.* Wiley-Interscience, New York, 2000.

Shewmon, P. G., *Diffusion in Solids,* 2nd edition. The Minerals, Metals and Materials Society, Warrendale, PA, 1989.


## CUESTIONES Y PROBLEMAS

### *Introducción*

**7.1** Explicar brevemente la diferencia entre autodifusión c interdifusión.

**7.2** La autodifusión implica la movilidad entre átomos del mismo tipo; por tanto no hay cambios en la composición química, como en el caso de la interdifusión. Sugerir un método para monitorizar la autodifusión.

### *Mecanismos de difusión*

**7.3 (a)** Comparar los mecanismos de difusión intersticial y por vacantes.

**(b)** Comparar los mecanismos de difusión intersticial y por vacantes.

### *Primera ley de Fick*

**7.4** Explicar brevemente el concepto de estado estacionario aplicado a la difusión.

**7.5 (a)** Explicar brevemente el concepto de fuerza impulsora.

**(b)** ¿Cuál es la fuerza impulsora de la difusión en el estado estacionario?

**7.6** En la Sección 7.3 se ha comentado la purificación del gas hidrógeno pasando a través de una lámina de paladio. Calcular el número de kilogramos de hidrógeno que pasa a través de una lámina de 0,25 nr de área y 5 mm de espesor a 500 °C. Suponer un coeficiente de difusión de 1,0 x 10 $^{s}$ nr/s, que las concentraciones de hidrógeno en los lados de alta y baja presión son 2,4 y 0,6 kg de hidrógeno por metro cúbico de paladio y que se ha alcanzado el estado estacionario.

**7.7** Una lámina de acero de 1,8 mm de espesor está sometido a atmósferas de nitrógeno a 1200 °C por ambas caras, y se ha alcanzado la condición del estado estacionario de la difusión. El coeficiente de difusión del nitrógeno en acero a esta temperatura es 6 xlO $^{11}$ m$^2$/s y el flujo de difusión es 1,2 x 10 $^{7}$ kg/nrs. También se sabe que la concentración de nitrógeno en la cara de mayor presión es 4 kg/m$^3$. ¿A qué distancia de esta superficie, que está a elevada presión, la concentración es 2,0 kg/m$^2$? Suponer un perfil de concentración lineal.

7.8 La cara de una lámina de hierro BCC de 1 mm de espesor ha sido expuesta a una atmósfera gaseosa carburizante y la otra cara a una atmósfera descarburante, a 725 °C. Después de alcanzar la condición de estado estacionario, el hierro se ha enfriado hasta temperatura ambiente. Se han determinado las concentraciones de carbono en las dos caras y resultaron ser de 0.012% y 0.0075 % en peso. Calcular el coeficiente de difusión si el flujo de difusión es 1,5 x 10 $^{s}$ kg/nrs. Utilizar la Ecuación 6.12 para convertir las concentraciones del porcentaje en peso en kilogramos de carbono por metro cúbico de hierro.

**7.9** Cuando se introduce hierro-a en una atmósfera de gas hidrógeno, la concentración de hidrógeno en el hierro, $C_{„}$ (porcentaje en peso), es función de la presión de hidrógeno, $P_{„}$ (en MPa), y de la temperatura absoluta (7) según

$$C_H = 1{,}34 \times 10 \exp\left(\frac{27{,}2\ \text{kj/mol}}{RT}\right) \qquad (7.14)$$

Además, los valores de $Z)_n$ y $Q_d$ para este sistema de difusión, son 1,4 x 10 m$^2$/s y 13 400 J/mol respectivamente. Considerar una delgada membrana de hierro de 1 mm de espesor, a 250 °C, y calcular el flujo de difusión a través de esta membrana si la presión de hidrógeno en una cara de la membrana es 0,15 MPa y en la otra cara es 7,5 MPa.

### *La segunda ley de Fick, difusión en estado no estacionario*

**7.10** Demostrar que

$$B\ í^{x2}$$
$$■^{-} \text{-}ÍDl^{\text{eXP}}\ (\ 40/\ )$$

es también una solución de la Ecuación 7.4b. El parámetro $B$ es una constante independiente de A$^{-}$ y de $t$.

**7.11** Determinar el tiempo de carburización necesario para alcanzar una concentración de carbono del 0,45% en peso a 2 mm de la superficie de una aleación hierro-carbono que inicialmente contenía

0,20% C en peso. La concentración superficial se mantiene constante a 1,30% C en peso y el tratamiento se realiza a 1000 °C. Utilizar los datos de difusión del Fe-y de la Tabla 7.2.

7.12 Una aleación hierro-carbono FCC que inicialmente contenía 0,55% C en peso está expuesta a una atmósfera rica en oxígeno y virtualmente libre de carbono a 1400 K (1127 °C). En estas condiciones el carbono difunde desde el interior de la aleación y reacciona en la superficie con el oxígeno de la atmósfera, manteniendo la concentración del carbono a 0% C en peso en las posiciones superficiales. (Este proceso de eliminación de carbono se denomina *descarburación). ¿A.* qué distancia de la superficie la concentración del carbono será de 0,15% en peso, después de 10 h de tratamiento? El valor de *D* a 1400 K. es 6,9 x 10⁻" nr/s.

7.13 El nitrógeno difunde en hierro puro a 700 °C. Si la concentración superficial se mantiene en 0,1 % N en peso, ¿cuál será la concentración a 1 mm de la superficie después de 10 h? El coeficiente de difusión del nitrógeno en hierro es 2,5 x 10 $^{11}$ nr/s a 700 °C.

**7.14** Considerar un par de difusión compuesto por dos semisólidos infinitos del mismo metal y que a cada lado de la pareja de difusión hay una concentración diferente de la misma impureza elemental. Suponer también que la concentración de impurezas es constante a lo largo de su lado de la pareja de difusión. Para esta situación, la segunda ley de Fick (suponiendo que el coeficiente de difusión de la impureza es independiente de la concentración) es como sigue

$$C_x = \left(\frac{C_1 + C_2}{2}\right) - \left(\frac{C_1 - C_2}{2}\right) \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \qquad (7.15)$$

En esta expresión, la posición x = 0 se considera como la intercara inicial del par de difusión; C! es la concentración de impurezas para $x < 0$ y, del mismo modo, $C_2$ es la concentración de impurezas para x > 0.

Para un par difusor compuesto por aleaciones plata-oro, cuyas composiciones son 98% Ag-2% Au y 95% Ag-5% Au, determinar el tiempo que este par de difusión se debe calentar a 750 °C (1023 K) para que la composición sea 2,5 % Au a 50 pin hacia el interior, desde el lado del par de difusión de 2% Au. Los valores de $D_o$ y de la energía de activación para la difusión de Au en Ag son 8,5 x 10 $^5$ nr/s y 202 100 J/mol, respectivamente.

**7.15** Mediante un tratamiento de carburación, aplicado durante 10 h, se ha conseguido una concentración de carbono de 0,45% en peso a 2,0 mm de la superficie de una aleación férrica. Calcular el tiempo necesario para conseguir esta concentración a 5,0 mm de profundidad para el mismo acero y en las mismas condiciones de tratamiento térmico.

### *Factores que afectan a la difusión*

7.16 Anotar los valores del coeficiente de difusión para la interdifusión del carbono en hierro-a (BCC) y hierro-y (FCC) a 900 °C. ¿Cuál es mayor? Justificar la respuesta.

7.17 Utilizando los datos de la Tabla 5.2, calcular el valor de *D* para la difusión del zinc en cobre a 650 °C.

**7.18** Utilizando los datos de la Tabla 5.2, calcular a qué temperatura el coeficiente de difusión del cobre en níquel vale 6,5 x 10 $^{17}$ nr/s.

7.19 El valor de y la energía de activación para la difusión del hierro en cobalto son 1,1 x 10 $^5$ nr/s y 253 200 J/mol, respectivamente. ¿A qué temperatura el coeficiente de difusión vale 2,1 x I0$^{14}$- m$^2$/s?

**7.20** La energía de activación para la difusión del carbono en cromo es 111 000 J/mol. Calcular el coeficiente de difusión a 1100 K (827 °C), sabiendo que *D* a 1400 K (1127 °C) vale 6,25 x 10⁻" nr/s.

**7.21** Los coeficientes de difusión del hierro en níquel a dos temperaturas son los siguientes:

| 7⁻(K) | *D* (m²/s) |
|---|---|
| 1273 | 9,4 x 10$^{16}$- |
| 1473 | 2,4 x 10 $^{14}$ |

**(a)** Determinar el valor de /)$_0$ y la energía de activación $Q_d$.

**(b)** ¿Cuál es la magnitud de *D* a 1100 °C (1373 K)?

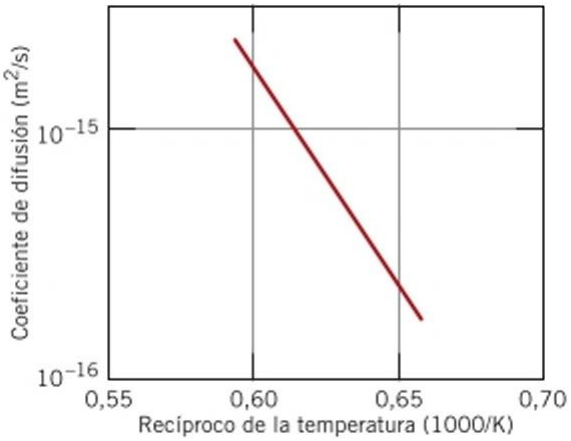
**7.22** Los coeficientes de difusión de la plata en cobre a dos temperaturas son los siguientes:

| T(°C) | *D* (m²/s) |
|---|---|
| 650 | 5,5 x 10$^{16}$ |
| 900 | 1,3 x 10 $^{13}$ |

**(a)** Determinar el valor de $D_n$ y la energía de activación $Q_d$.

**(b)** ¿Cuál es la magnitud de *D* a 875°C?

**7.23** El gráfico adjunto muestra el logaritmo decimal del coeficiente de difusión frente al recíproco de la temperatura absoluta, para la difusión de hierro en cromo. Determinar los valores de la energía de activación y de £>„.




**7.24** El carbono difunde a través de una lámina de acero de 16 mm de espesor. Las concentraciones de carbono en las dos caras son 0,65 y 0,45 kg C/cm³ Fe, que se mantienen constantes. Si $D_o$ y la energía de activación valen 6,2 * 10 nr/s y 80 000 J/mol, respectivamente, calcular la temperatura a la cual el flujo de difusión es 1,43 x 10 ⁹ kg/m² s.

**7.25** A 727 °C (1000 K), el flujo de difusión en estado estacionario a través de una lámina metálica es 5,4 x 10 ¹¹¹ kg/nr-s y el gradiente de concentración es -350 kg/m⁴. Calcular el flujo de difusión a 1027 °C (1300 K) para el mismo gradiente de concentración y suponiendo que la energía de activación tiene un valor de 125 000 J/mol.

**7.26** ¿A qué temperatura, aproximadamente, la carburación superficial del hierro-/ durante 2 h produce el mismo efecto que la carburación a 900 °C durante 15 h?

**7.27** **(a)** Calcular el coeficiente de difusión del cobre en aluminio a 500 °C.

**(b)** ¿Qué tiempo se necesita para producir, a 600 °C, el mismo efecto difusivo (en términos de la concentración en un punto determinado) que 10 h a 500 °C?

**7.28** Considerar un par difusor cobre-níquel parecido al representado en la Figura 5.1a. Después de un tratamiento térmico a 1100 °C (1373 K) durante 700 h, la concentración de Cu a 3,0 mm dentro del níquel es de un 2,5% en peso. ¿A qué temperatura se debe calentar este par difusor para producir la misma concentración (2,5% Cu en peso) a 2.0 mm de la superficie después de 700 h? El valor de $\boldsymbol{D_0}$ y la energía de activación de la difusión del Cu en Ni se dan en la Tabla 7.2.

**7.29** Un par difusivo parecido al de la Figura 7.1a se constituye con dos metales hipotéticos, A y B. Después de un tratamiento ténnico a 1000 °C durante 30 h (y el subsiguiente enfriamiento a temperatura ambiente) la concentración de A en B es de un 3,2% en peso a una distancia de 15 mm de la superficie. Para otro tratamiento térmico de este par, realizado a 800 °C y 30 h, ¿a qué distancia la composición será del 3,2% en peso? Suponer que /)″ y la energía de activación son 1,8 x 10 ⁵ m²/s y 152 000 J/mol, respectivamente.

**7.30** La superficie externa de un engranaje de acero se ha endurecido incrementando el contenido en carbono a través de una atmósfera rica en carbono y mantenida a elevada temperatura. El tratamiento térmico a 850 °C (1123 K) durante 10 minutos ha incrementado la concentración en carbono hasta un valor de 0,90% en peso a 1,5 mm de la superficie. Calcular el tiempo necesario para conseguir, a 650 °C (923 K), la misma concentración a 1,5 mm de la superficie. Suponer que la concentración del carbono en la superficie es la misma para ambos tratamientos térmicos y que se mantiene constante. Utilizar los datos de la Tabla 7.2 para la difusión de C en Fe.

**7.31** Una aleación hierro-carbono (FCC) que inicialmente contenía 0.20% C en peso se ha carburizado a elevada temperatura en una atmósfera que mantenía la concentración del carbono en la superficie igual a 1,0% en peso. Determinar la temperatura del tratamiento ténnico necesario para conseguir, después de 49,5 h, una concentración de 0.35% C en peso a una distancia de 3,5 mm de la superficie.

### *Difusión en materiales semiconductores*

**7.32** Se han de difundir átomos de fósforo en una oblea de silicio utilizando tratamientos de predeposición y termomigración; la concentración inicial de P en Si es 5 x $10^{19}$ átomos/m³. La predeposición se va a realizar a 950 °C durante 45 minutos y la concentración de la superficie se ha de mantener constante en 1,5 x $10^{26}$ átomos/m'. La termomigración se llevará a cabo a 1200 °C durante 2,5 horas. Para la difusión de P en Si, los valores de $\boldsymbol{Q_{ti}}$ y son 3,49 cV/átomo y 1,1 x 10 ⁴ nr/s, respectivamente.

**(a)** Calcular el valor de $O_0$.

**(b)** Determinar el valor de $\boldsymbol{x_t}$ para el tratamiento de termomigración.

**(c)** Calcular, también para termomigración, la posición x en la que la concentración de átomos de P es $10^{24}$ m ³.

**7.33** Se han de difundir átomos de aluminio en una oblea de silicio utilizando tratamientos de prcdcposición y postdeposición; la concentración inicial de Al en Si es 3 x $10^{19}$ átomos/m³. La predeposición se va a realizar a 1050 °C durante 4.0 horas, proporcionando una profundidad de intersección ($x_z$) de 3,0 pm. Calcular el tiempo de prcdcposición para que

la concentración de la superficie se mantenga constante en 2 x $10^{25}$ átomos/$m^3$. Para la difusión de Al en Si los valores de $Q_d$ y $D_{()}$ son 3,41 eV/átomo y 1,38 x $10^{4}$ nr/s, respectivamente.

### Difusión en materiales poliméricos

**7.34** Considerar la difusión del agua a través de una lámina de polipropileno (PP) de 2 mm de espesor. Las presiones del agua en las dos caras son 1 kPa y 10 kPa, que se mantienen constantes. Suponiendo condiciones de estado estacionario, ¿cuál es el flujo de difusión, en (cm'/cnrs), a 298 K?

**7.35** El argón difunde a través de una lámina de polietilcno de alta densidad (HDPE) de 40 mm de espesor a una velocidad de 4,0 x 10 $cm^3$ /$cm^2$-s a 330 K. Las presiones de argón en las dos caras son 7000 kPa y 2000 kPa, que se mantienen constantes. Suponiendo condiciones de estado estacionario, ¿cuál es el coeficiente de permeabilidad a 330 K?

**7.36** El coeficiente de permeabilidad de las pequeñas moléculas de un tipo de gas en un polímero, depende de la temperatura de acuerdo con la siguiente expresión

$$P_M = P_M\text{^}$$

donde $P_{v/''}$ y $Q_p$ son constantes para un par determinado de gas-polímero. Considerar la difusión de hidrógeno a través de una lámina de poli(dimctil siloxano) (PDMSO) de 30 mm de espesor. Las presiones de hidrógeno en las dos caras son 10 kPa y 1 kPa, y se mantienen constantes. Calcular el flujo de difusión (en $cm^3$/cnr s) a 360 K. Para este sistema de difusión,

$$P_{V(i} = 1{,}45 \times 10^{8} (cm^3 \cdot cm)/cm^2 \cdot s \cdot Pa$$

$$Q_p = 13{,}7 \text{ kJ/mol}$$

Suponer condiciones de estado estacionario.

### Ejercicios de hoja de cálculo

7.1 HC En una situación de difusión en estado estacionario (composición constante de la superficie) en la que se indican las composiciones inicial y superficial, así como el valor del coeficiente de difusión, desarrollar una hoja de cálculo que permita determinar el tiempo de difusión necesario para conseguir una composición determinada a una distancia específica de la superficie del sólido.

7.2HC En una situación de difusión en estado estacionario (composición constante de la superficie) en la que se indican las composiciones inicial y superficial, así como el valor del coeficiente de difusión, desarrollar una hoja de cálculo que permita determinar la distancia desde la superficie a la que se consigue una composición determinada para un tiempo de difusión específico.

7.3HC En una situación de difusión en estado estacionario (composición constante de la superficie) en la que se indican las composiciones inicial y superficial, así como el valor del coeficiente de difusión, desarrollar una hoja de cálculo que permita determinar una composición a una distancia específica de la superficie para un tiempo determinado.

7.4HC Dado un conjunto de al menos dos valores de coeficientes de difusión y su correspondiente temperatura, desarrollar una hoja de cálculo que permita calcular (a) la energía de activación y (b) el valor de $D_o$.

## PROBLEMAS DE DISEÑO

### Primera ley de Fick (Factores que influyen en la difusión)

**7.D1** Se desea enriquecer la presión parcial de hidrógeno en una mezcla de hidrógeno-nitrógeno, cuyas presiones parciales, para ambos gases, son de 0,1013 MPa. Para lograr esto, se ha propuesto hacer pasar ambos gases a través de una delgada lámina de algún metal a elevada temperatura. En la medida en que el hidrógeno difunde a través de la lámina a mayor velocidad que el nitrógeno, la presión parcial del hidrógeno a la salida de la lámina será mayor que la del nitrógeno. El diseño requiere presiones parciales de 0,0709 MPa y de 0,02026 MPa para hidrógeno y nitrógeno, respectivamente. Las concentraciones de hidrógeno y nitrógeno ($C_{''}$ y $C_N$ en molcs/$m^3$) en este metal son funciones de las presiones parciales de los gases ($p!_h$ y $p_{N,}$, en MPa) y de la temperatura absoluta, obteniéndose las siguientes expresiones:

$$C_H = 2{,}5 \times \quad , ;\text{-----} \; i \; 27{,}8 \text{ kJ/mol} \quad 10^{-} \; V_H, \exp|\text{^----------—-------} \tag{7.16a}$$

$$C_N = 2{,}75 \times 10^{3} >//?_N, \exp \quad 37{,}6 \text{ kJ/mol} \backslash \quad RT \; / \tag{7.16b}$$

Además, los coeficientes de difusión de estos gases, en este metal son función de la temperatura absoluta, según

$$D_H(m^2/s) = 1{,}4 \times 10^{7}\text{-}\exp \frac{13{,}4\ kJ/mol}{RT} \quad (7.17a)$$

$$£>_N(m^2/s) = 3{,}0 \times 10^{7}\text{-}\exp - \frac{76{,}15\ kJ/mol}{RT} \quad (7.17b)$$

¿Es posible, con este procedimiento, purificar el hidrógeno? Si es así, especificar el espesor de la lámina y la temperatura de trabajo. Si este procedimiento no es posible, indicar por qué.

7.D2 Una mezcla gaseosa contiene dos especies diatómicas, A y B, de modo que la presión parcial de ambas es 0,05065 MPa. La mezcla se enriquece en la especie A, pasando ambos gases a través de una delgada lámina metálica a elevada temperatura. La mezcla resultante tiene una presión parcial de 0,02026 MPa para el gas A y de 0,01013 MPa para el gas B. Las concentraciones de A y B ($C_A$ y $C_B$ en moles/m$^3$) son funciones de las presiones parciales de los gases *(p¿₂* y p„,, en MPa) y de la temperatura absoluta, y se obtienen según las siguientes expresiones:

$$C_A = 200\ v_A, \exp(\text{----------} \text{—-------}| \quad (7.18a)$$

$$C_B = 1{,}0 \times 10^{3}\ \backslash\text{'PB}, \exp \frac{30{,}0\ kJ/mol}{RT} \quad (7.18b)$$

Además, los coeficientes de difusión de estos gases en este metal son función de la temperatura absoluta, según

$$D_A(m^2/s) = 4{,}0 \times 10^{7}\text{-}\exp - \frac{15{,}0\ kJ/mol}{RT} \quad (7.19a)$$

$$D_B(m^2/s) = 2{,}5 \times I()^{6}\text{-} \quad \exp\text{----------}\frac{24{,}0\ kJ/mol}{RT} \quad (7.19b)$$

Con este procedimiento, ¿se puede purificar el gas A? Si es así, especificar el espesor de la lámina y la temperatura de trabajo. Si este procedimiento no es posible, indicar por qué.

### *Segunda ley de Fick. Estado no estacionario (Factores que influyen en la difusión)*

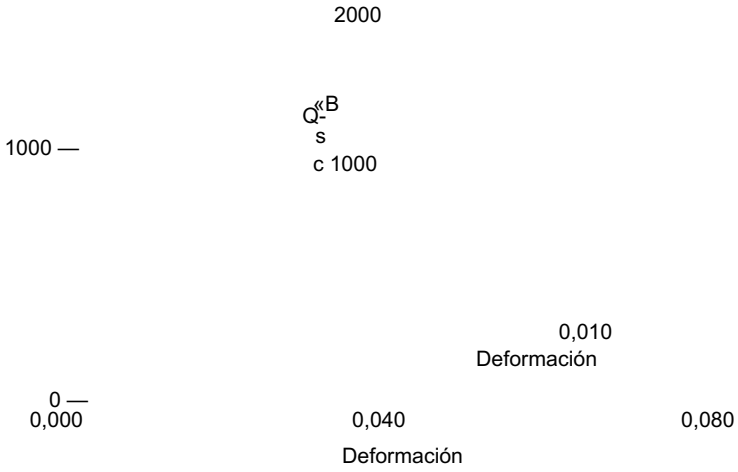
7.D3 La resistencia al desgaste de un eje de acero se mejora por endurecimiento superficial. Esto se logra incrementando el contenido de nitrógeno de su capa externa, como resultado del proceso de difusión de nitrógeno en el acero. El nitrógeno procede de un gas externo, rico en nitrógeno, a temperatura elevada y constante. El contenido inicial de nitrógeno en el acero es de un 0,002% en peso, mientras que la concentración en la superficie se debe mantener a 0,50%. Para que este tratamiento sea efectivo se debe conseguir una concentración de nitrógeno de 0,10% a una distancia de 0,45 mm por debajo de la superficie. Especificar el tratamiento adecuado en función de la temperatura y del tiempo para temperaturas comprendidas entre 475 °C y 625 °C. En este intervalo de temperaturas, $D_o$ y la energía de activación para la difusión de nitrógeno en hierro valen 3 x 10 $^{7}$ nr/s y 76 150 J/mol, respectivamente.

### *Difusión en materiales semiconductores*

7.D4 Un diseño de circuito integrado exige la difusión de arsénico en obleas de silicio. La concentración inicial de As en Si es 2,5 x 10$^{20}$ átomos/m$^3$. El tratamiento de predeposición se realiza a 1000 °C durante 45 minutos, con una concentración superficial constante de 8 x 10$^{26}$ átomos As/m$^3$. Si el procedimiento de termomigración se realiza a 1100 °C, determinar el tiempo de difusión requerido para una profundidad de difusión de 1,5 pm. Para este sistema, $Q_d$ y DQ valen 4,10 eV/átomo y 2,29 x 10 $^{3}$ m$^2$/s, respectivamente.

# Capítulo 8 Propiedades mecánicas de los metales

(c)




L—a Figura (a) muestra un aparato que mide las propiedades mecánicas de los metales a partir de fuerzas de tracción aplicadas (Secciones 8.3 y 8.4). La Figura (ó) se genera a partir de un ensayo de tracción realizado con un aparato como éste en una muestra (o probeta) de acero. Los datos representados son la tensión (eje vertical, como medida de la fuerza aplicada) frente a la deformación (eje horizontal, relacionado con el grado de alargamiento de la muestra). Las propiedades mecánicas de módulo de elasticidad (rigidez, E), límite elástico ($7'_y$) y resistencia a la tracción *(RM,* se determinan como se indica en estos gráficos.

La Figura (c) muestra un puente colgante. El peso del tablero del puente y de los automóviles impone fuerzas de tracción en los cables de sujeción verticales. Estas fuerzas son transferidas al cable principal de suspensión, el cual se comba en una forma más o menos parabólica.

Las aleaciones metálicas con las que se j construyen estos cables deben cumplir J ciertos criterios de rigidez y resistencia. La = rigidez y la resistencia de las aleaciones se ¿ puede evaluar a partir de ensayos realizados c utilizando una máquina de tracción (y los ¿ gráficos tensión-deformación resultantes) @ similares a los mostrados.

## ¿POR QUÉ ESTUDIAR *Propiedades mecánicas de los metales?*

Corresponde al ámbito profesional de la ingeniería entender cómo se miden las diversas propiedades mecánicas y qué representan esas propiedades. A partir de las propiedades medidas se podrán diseñar estructuras y componentes, utilizando materiales predeterminados para que no se produzcan niveles de deformación o fallos inaceptables. Se demostrará este procedimiento respecto al diseño de un equipo de medida de tensión en el Ejercicio de Diseño 8.1.

### Objetivos de aprendizaje

Después de estudiar este capítulo, se debería poder hacer lo siguiente:

1. Definir la tensión ingenieril y la deformación ingenien!.
2. Conocer la ley de Hooke y considerar las condiciones en las que es válida.
3. Definir el coeficiente de Poisson.
4. A partir de un diagrama de tensión-deformación ingenieril, determinar (a) el módulo de elasticidad, (b) el límite elástico (para una deformación de 0,002), (c) la resistencia a tracción y (d) estimar el alargamiento porcentual.
5. Para la deformación de una probeta cilindrica dúctil, describir los cambios en el perfil de la muestra hasta el punto de rotura.
6. Calcular la ductilidad en términos de alargamiento porcentual y de porcentaje de reducción de área para un material sometido a tracción hasta rotura.
7. Dar breves definiciones y las unidades para el módulo de resiliencia y la tenacidad (estática).
8. Para una probeta sometida a tracción, a partir de la carga aplicada, dar las dimensiones de la sección transversal instantánea y las longitudes inicial e instantánea, para calcular los valores de la tensión verdadera y la deformación verdadera.
9. Nombrar las dos técnicas de ensayo de dureza más comunes; indicar las diferencias entre ellas.
10. (a) Nombrar y describir brevemente las dos técnicas diferentes de ensayo de dureza por microindentación y (b) citar situaciones en las que estas técnicas se utilizan habitualmente.
11. Calcular el esfuerzo de trabajo para un material dúctil.

## 8.1 INTRODUCCIÓN

Muchos materiales están sometidos a fuerzas o cargas cuando prestan servicio. Algunos ejemplos son la aleación de aluminio con la cual se construye el ala de un avión y el acero del eje de un automóvil. En tales situaciones, es necesario conocer las características del material y diseñar el componente que se fabrica con él de manera que ninguna deformación resultante sea excesiva y no se produzca la rotura. El comportamiento mecánico de un material refleja la relación entre la fuerza aplicada y la respuesta del material, o deformación. Las principales propiedades de diseño mecánico son rigidez, resistencia, dureza, ductilidad y tenacidad.

Las propiedades mecánicas de los materiales se determinan realizando experimentos de laboratorio cuidadosamente diseñados que reproducen en todo lo posible las condiciones de servicio. Entre los factores a considerar están la naturaleza de la carga aplicada y su duración, así como las condiciones ambientales. La carga puede ser a tracción, a compresión o a cizalla, y su magnitud puede ser constante con el tiempo o fluctuar continuamente. El tiempo de aplicación puede ser sólo una fracción de segundo o durar muchos años. La temperatura de sen icio también puede ser un factor importante.

Las propiedades mecánicas son interesantes para una gran variedad de sectores (p. ej., productores y consumidores de materiales, organizaciones de investigación, agencias gubernamentales) que tienen diferentes intereses. En consecuencia, es necesario que haya un poco de coherencia en la forma en que se llevan a cabo los ensayos y en la interpretación de sus resultados, y esta coherencia se logra con técnicas de ensayo estandarizadas. La definición y publicación de estas normas son a menudo coordinadas por sociedades profesionales. En ios Estados Unidos la organización más solvente es la American Socicty for

Testing and Materials (ASTM). Su *Anmial Book ofASTM Standard** (http://www.astm.org) comprende numerosos volúmenes que se publican y se actualizan anualmente. Un gran número de estas normas se refieren a técnicas de ensayos mecánicos, varios de los cuales están referenciados con notas al pie en este y en los siguientes capítulos.

El papel de la ingeniería estructural es determinar las tensiones (o esfuerzos) y distribuciones de tensiones dentro de los componentes que están sometidos a cargas definidas. Esto se puede lograr mediante técnicas experimentales de ensayo o mediante análisis de tensiones teóricos y matemáticos. Estos temas se tratan en los textos tradicionales de análisis de tensión y resistencia de materiales.

Sin embargo, en la ingeniería metalúrgica y de materiales la primera preocupación es la producción y fabricación de materiales para cumplir las especificaciones de servicio según lo predicho por estos análisis de tensiones. Esto implica necesariamente una comprensión de las relaciones entre la microestructura y las características internas de los materiales y sus propiedades mecánicas.

A menudo los materiales elegidos para aplicaciones estructurales tienen combinaciones deseables de características mecánicas. La discusión actual se centra principalmente en el comportamiento mecánico de los metales, mientras que polímeros y cerámicos se tratan aparte ya que son, en gran medida, mecánicamente diferentes de los metales. En este capítulo se analiza el comportamiento tensión-deformación de los metales en relación con sus propiedades mecánicas, y también se examinan otras características mecánicas importantes. Las discusiones sobre los aspectos microscópicos de mecanismos de deformación y sobre los métodos para mejorar y moderar el comportamiento mecánico de los metales, se encuentran en capítulos posteriores.

## 8.2 CONCEPTOS DE TENSIÓN Y DEFORMACIÓN

Si una carga es estática o varía muy lentamente con el tiempo y se aplica uniformemente sobre una sección transversal o la superficie de un componente, el comportamiento mecánico puede determinarse mediante un simple ensayo de tensión-deformación. En los metales, estos ensayos se realizan normalmente a temperatura ambiente. Existen tres maneras principales de aplicar la carga: tracción, compresión y cizalladura (Figuras 8.1a, *b,* c). En ingeniería muchas cargas son de torsión, en lugar de cizalla pura, como se ilustra en la Figura 8. Id.

### Ensayo de tracción[1]

Uno de los ensayos mecánicos de tensión-deformación más comunes es el de *tracción.* Se puede utilizar para determinar varias propiedades mecánicas de los materiales que son importantes en el diseño. Una probeta se deforma, por lo general hasta rotura, bajo una carga de tracción gradualmente creciente que se aplica de forma uniaxial a lo largo del eje de la muestra. En la Figura 8.2 se muestra una probeta de tracción estándar. Generalmente, la sección transversal es circular, aunque también se utilizan probetas de sección rectangular. Se elige esta configuración de probeta “hueso de perro” para que, durante el ensayo, la deformación se limite a la región estrecha de centro (que tiene una sección transversal uniforme a lo largo de su longitud) y también para reducir la probabilidad de fractura en los extremos de la muestra. El diámetro estándar es aproximadamente de 12,8 mm, mientras que la longitud de la sección reducida debe ser por lo menos cuatro veces este diámetro (usualmente, 60 mm). La longitud de referencia se utiliza en los cálculos de ductilidad.

[1]Normas ASTM E8 y E8M, "Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials".

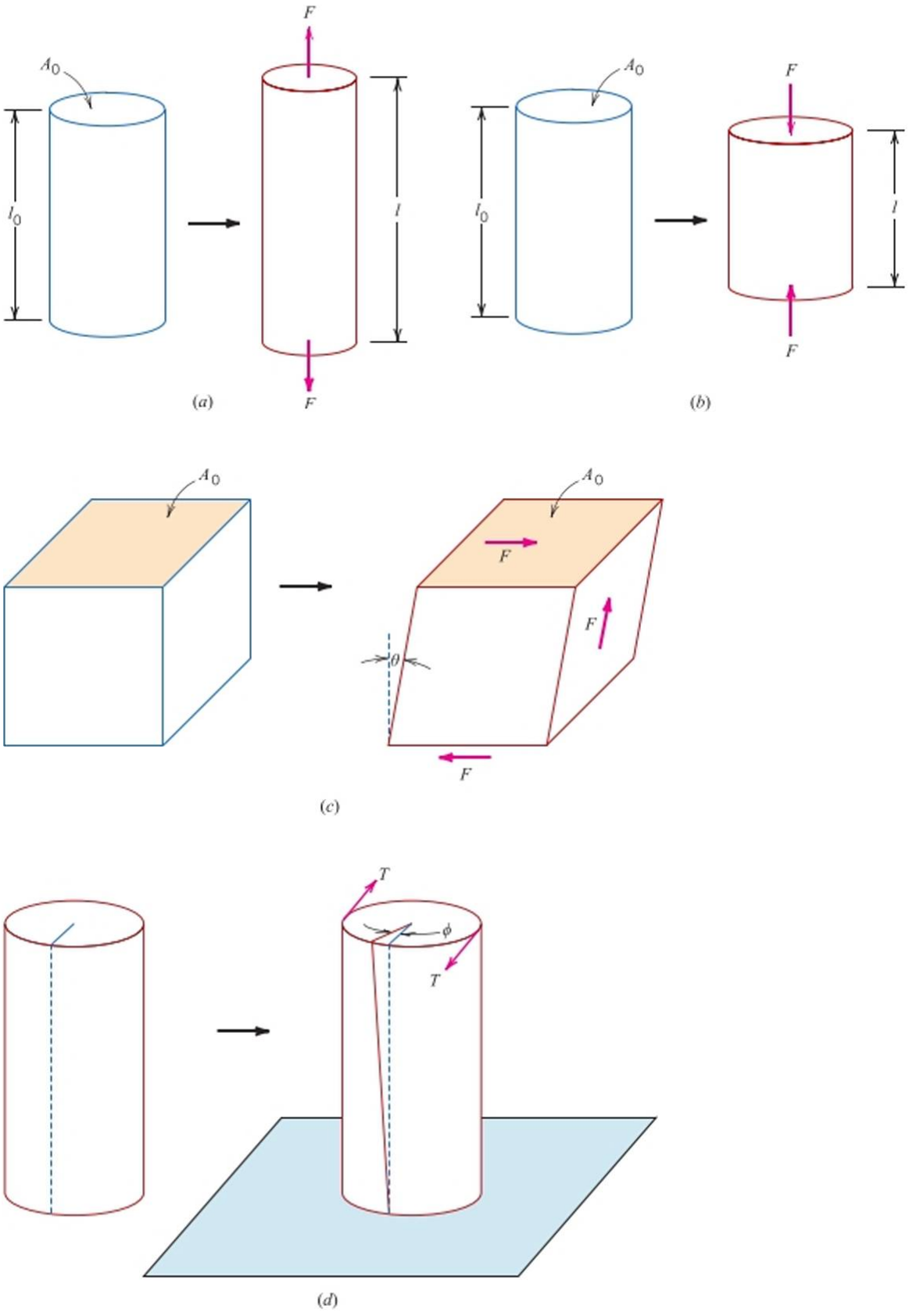



Figura 8.1 *(a)* Ilustración esquemática de cómo una carga de tracción produce un alargamiento y una deformación lineal positiva, *(h)* Ilustración esquemática de cómo una carga de compresión produce contracción y una deformación lineal negativa, (c) Representación esquemática de deformación por cizalla *y,* donde *y* = tan *0. (d)* Representación esquemática de deformación por torsión (ángulo de torsión (¡>) producido por un par aplicado *T.*

como se comenta en la Sección 8.4, y el valor estándar es 50 mm. La probeta se sujeta por sus extremos en las mordazas de sujeción del equipo de ensayo (Figura 8.3). La máquina de tracción está diseñada para alargar la probeta a una velocidad constante y para medir continua y simultáneamente la carga instantánea aplicada (con una célula de carga) y los alargamientos resultantes (utilizando un extensómetro). El ensayo de tensión-deformación dura varios minutos y es destructivo, es decir, la muestra de ensayo se deformada permanentemente y, por lo general, se rompe. [La fotografía *(a)* de la presentación de este capítulo muestra una máquina de tracción moderna].

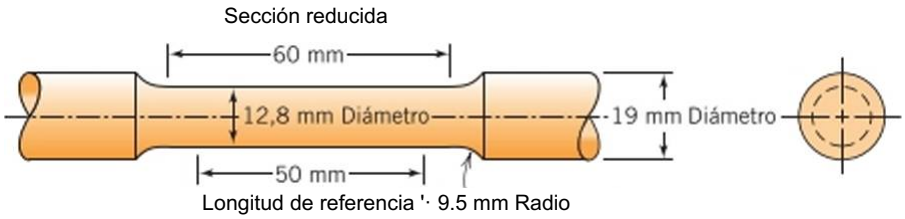



Figura 8.2 Probeta de tracción estándar con sección transversal circular.

tensión ingenien!
deformación ingenieril

Los datos de un ensayo de tracción se registran (generalmente en un ordenador) como carga o fuerza en función del alargamiento. Estas características de carga-deformación dependen del tamaño de la muestra. Por ejemplo, si el área de la sección transversal de la probeta se duplica, se requiere el doble de carga para producir el mismo alargamiento. Para minimizar estos factores geométricos, carga y alargamiento se normalizan a los respectivos parámetros de tensión ingenieril y deformación ingenieril. La tensión ingenieril, a, se define por la relación

Definición de tensión ingenieril (para tracción y compresión)

$$\sigma = \frac{F}{A} \tag{8.1}$$

donde $F$ es la carga instantánea aplicada perpendicular a la sección transversal de la probeta, en unidades de newton (N) y $A_o$ es el área de la sección transversal original antes de cualquier carga aplicada ($m^2$). Las unidades de tensión ingenieril (a partir de ahora, simplemente *tensión)* son megapaseal, MPa (SI), siendo 1 MPa = $10^6$ $N/m^2$.

La deformación ingenieril $c$ se define según

Definición de deformación ingenieril (para tracción y compresión)

$$\epsilon \quad /o \qquad /, \; - \; /o \quad A/ \qquad /o \tag{8.2}$$

donde $/_0$ es la longitud original antes de aplicar cualquier carga y *I,* es la longitud instantánea. A veces la cantidad /, - $/_0$ se denota como A/ y es el alargamiento o variación de la longitud en algún instante, como referencia a la longitud original. La deformación ingenieril (a partir de ahora, simplemente *deformación)* es adimensional, aunque en ocasiones se indica con unidades de metro por metro o pulgada por pulgada. El valor de la tensión es, obviamente, independiente del sistema de unidades. A veces la deformación se expresa en porcentaje, multiplicando el valor de alargamiento por 100.

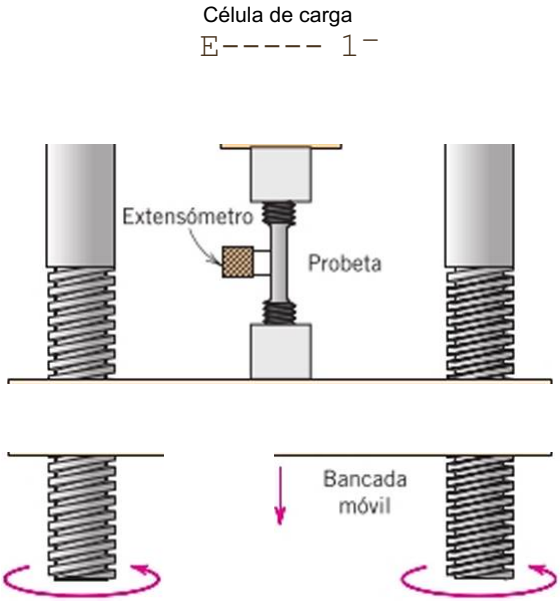



Figura 8.3 Representación esquemática del equipo utilizado para realizar ensayos de tracción (tensión-deformación). La probeta se alarga por el movimiento de la bancada. La célula de carga y el extensómetro miden, respectivamente, la magnitud de la carga aplicada y la elongación. (Adaptado de I!. W. Hayden, W. G. Moffatt y J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials,* Vol. Ill, *Mechanical Behavior,* p. 2. Copyright © 1965 por John Wiley & Sons, New York.)

## Ensayo de compresión[2]

Los ensayos tensión-deformación de compresión se realizan si las fuerzas en servicio son de este tipo. Un ensayo de compresión se lleva a cabo de manera similar a la de un ensayo de tracción, excepto en que la fuerza que actúa es de compresión y la probeta se contrae a lo largo de la dirección de la fuerza. Las Ecuaciones 8.1 y 8.2 se utilizan para calcular la tensión y la deformación de compresión, respectivamente. Por convenio, una fuerza de compresión se indica con signo negativo, lo que conduce a una tensión negativa. Además, como $/_0$ es mayor que /,, las deformaciones de compresión calculadas con la Ecuación 8.2 son necesariamente también negativas. Los ensayos de tracción son más comunes porque son más fáciles de realizar. Además, para la mayoría de los materiales de aplicación estructural, a partir de ensayos de compresión se obtiene muy poca información adicional. Se utilizan ensayos de compresión para conocer el comportamiento de un material bajo deformaciones grandes y permanentes (plásticas), para reproducir aplicaciones de fabricación, o cuando el material es frágil a tracción.

## Ensayos de cizalladura y de torsión[3]

cizalladura

Definición de tensión de cizalla

Para los ensayos realizados bajo una fuerza de cizalladura pura, como se muestra en la Figura 8.1c, el esfuerzo cortante r se calcula según

$$r = -L \qquad (8.3)$$
$$A \text{ o}$$

donde *F* es la carga o fuerza impuesta, paralela a las caras superior e inferior, cada una de las cuales tiene una superficie $J_o$. La deformación por cizalla y se define como la tangente del ángulo de deformación ¿7, como se indica en la figura. Las unidades para tensión y deformación de cizalla son las mismas que para sus homólogos a tracción.

La *torsión* es una variación de la cizalla pura en la que un componente estructural se tuerce en la forma indicada en la Figura 8.Id. Las fuerzas de torsión producen un movimiento de rotación sobre el eje longitudinal de uno de los extremos de la muestra, respecto del otro extremo. Se encuentran ejemplos de torsión en ejes de maquinaria y ejes de transmisión, así como para brocas helicoidales. Los ensayos de torsión se realizan habitualmente en ejes cilindricos o en tubos. Un esfuerzo de cizalla r es una función del par aplicado F, mientras que la deformación de cizalla *y* está relacionada con el ángulo de torsión, *ó* en la Figura 8.Id.

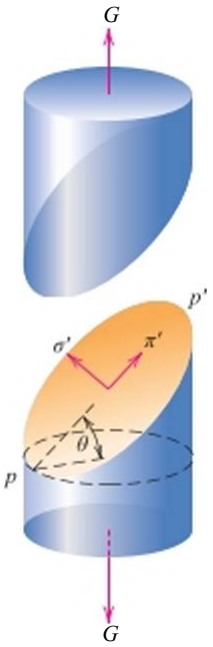



Figura 8.4
Representación esquemática que muestra las tensiones normal (</) y de cizalla (f) que actúan en un plano orientado en un ángulo *0* respecto al plano perpendicular a la dirección a lo largo de la cual se aplica la tensión de tracción pura (<r).

## Consideraciones geométricas del estado tensional

Las tensiones calculadas a partir de estados tensionales de tracción, compresión, cizalla y torsión, representadas en la Figura 8.1, actúan paralela o perpendicularmente a las caras planas de los elementos de las ilustraciones. Es preciso indicar que el estado tensional es función de las orientaciones de los planos sobre los que actúan las tensiones. Por ejemplo, en las probetas cilindricas de tracción de la Figura 8.4, sometidas a un esfuerzo de tracción *o* aplicado paralelamente a su eje, el plano /?-//está orientado en un ángulo d respecto al plano de la sección transversal, y en este plano />-// la tensión que actúa ya no es una tensión de tracción pura. En este caso, el estado de tensión es más complejo y consta de una tensión de tracción, o tensión normal, *o'.* que actúa perpendicularmente al plano *p-p* y una tensión de cizalla r′ paralela a este plano. Ambas tensiones están representadas en

[2]Nonna ASTM E9, ”Standard Test Methods of Compression Testing of Metallic Materials at Room Temperature".
'Nonna ASTM El43, "Standard Test Methods for Shear Modulus at Room Temperature".

la figura. Utilizando los principios de la mecánica de los materiales[4] se pueden desarrollar ecuaciones para <7′ y f en términos de *o y 0,* de la siguiente manera:

’ eos *0=0*-¿/ = *o* ------ --------
\ / eos + 1 26′
2 (8.4a)

r' = *o* sen *0* cos0 = *o* / sen 20 \
\ 2 / (8.4b)

Estos mismos principios mecánicos permiten la transformación de componentes de tensión de un sistema de coordenadas a otro sistema de coordenadas con una orientación diferente. Estas consideraciones quedan más allá del alcance de la presente discusión.

## 8.3 DEFORMACIÓN ELÁSTICA

### Curva tensión-deformación

Ley de Hooke. Relación entre esfuerzo ingenieril y deformación ingenienI en régimen de deformación elástica (tensión y compresión)

El grado en que una estructura se deforma depende de la magnitud de una tensión impuesta. Para la mayoría de los metales sometidos a tracción y para niveles relativamente bajos, tensión y deformación son proporcionales según la relación

<7 = (8.5)

**módulo de elasticidad**

Esta expresión se conoce como *ley de Hooke* y la constante de proporcionalidad *E* (GPa)[5] es el **módulo de elasticidad** o *módulo de Young.* Para la mayoría de los metales, la magnitud de este módulo oscila entre 45 GPa, para el magnesio, y 407 GPa, para el tungsteno. Los valores del módulo de elasticidad para diversos metales a temperatura ambiente se recogen en la Tabla 8.1.

**deformación elástica**

Cuando se cumple que la deformación es proporcional a la tensión, la deformación se llama **deformación elástica.** La representación gráfica de tensión (ordenadas) frente a deformación (abscisas) da como resultado una relación lineal, como se muestra en la Figura 8.5. La pendiente de este segmento lineal corresponde al módulo de elasticidad *E.* Este módulo puede interpretarse como una medida de la rigidez o la resistencia de un material a la deformación elástica. Cuanto mayor sea el módulo, más rígido es el material, o

Tabla 8.1
Módulo elástico, módulo de cizalla y coeficiente de Poisson para diversas aleaciones metálicas

| | Módulo elástico | Módulo de cizalla | |
|---|---|---|---|
| **Aleación metálica** | **GPa** | **GPa** | **Coeficiente de Poisson** |
| Aluminio | 69 | 25 | 0,33 |
| Latón | 97 | 37 | 0,34 |
| Cobre | 110 | 46 | 0,34 |
| Magnesio | 45 | 17 | 0,29 |
| Níquel | 207 | 76 | 0.31 |
| Acero | 207 | 83 | 0.30 |
| Titanio | 107 | 45 | 0.34 |
| Tungsteno | 407 | 160 | 0,28 |

[1]Ver, p. ej., W. F. Riley, L. D. Sturges y D. II. Morris, *Mechanics of Materials,* 6a edición, Wiley, Hoboken, NJ, 2006.
Xas unidades SI para el módulo de elasticidad son gigapascal (GPa), donde I GPa = I0$^9$ N/m$^2$ = 10’ MPa.

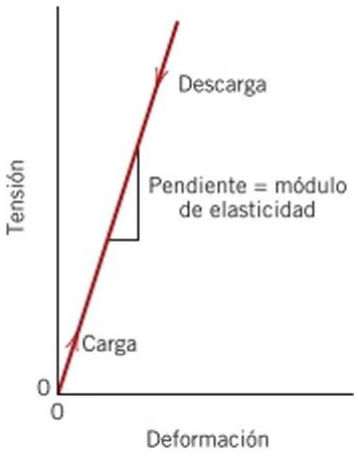



Figura 8.5 Diagrama esquemático tensión-deformación que muestra la deformación elástica lineal para ciclos de carga y descarga.

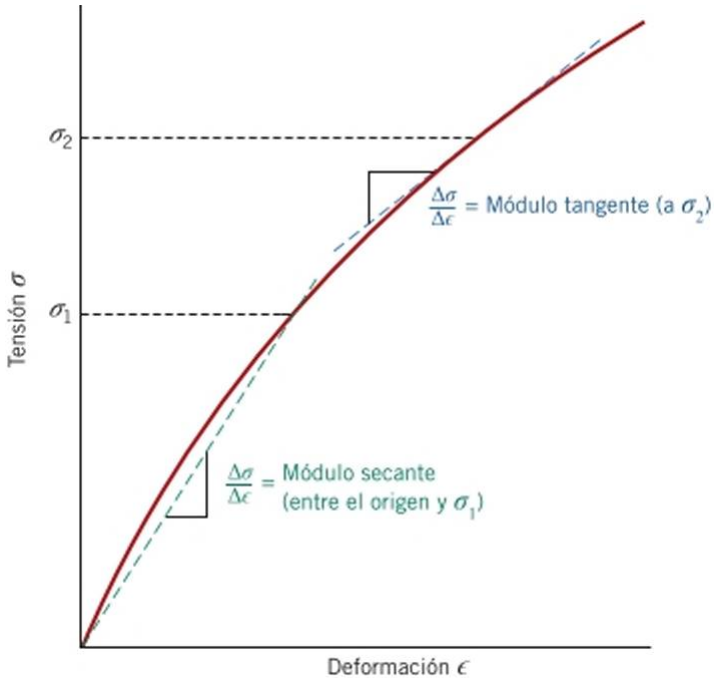



Figura 8.6 Diagrama esquemático tensión-deformación que muestra el comportamiento elástico no lineal y cómo se determinan el módulo secante y el módulo tangente.

menor será la deformación elástica resultante de la aplicación de una tensión determinada. El módulo es un parámetro de diseño importante para calcular deflexiones elásticas.

La deformación elástica es *no permanente,* lo que significa que cuando la carga aplicada se retira, la pieza vuelve a su forma original. Como se muestra en el diagrama tensión-deformación (Figura 8.5), la aplicación de la carga implica un avance desde el origen y a lo largo de la linca recta. Al retirar la carga, la linca es recorrida en la dirección opuesta volviendo al origen.

Para algunos materiales (fundición gris, hormigón y muchos polímeros) esta zona elástica de la curva tensión-deformación no es lineal (Figura 8.6) y, por tanto, no es posible determinar un módulo de elasticidad como se ha descrito anteriormente. Ante un comportamiento no lineal, normalmente se utiliza el *módulo tangente* o el *módulo secante.* El módulo tangente es la pendiente de la curva tensión-deformación para un valor determinado de tensión, mientras que el módulo secante representa la pendiente de una secante trazada desde el origen hasta un determinado punto de la curva *o-e.* La determinación de estos módulos se ilustra en la Figura 8.6.

A escala atómica, la deformación clástica macroscópica se manifiesta como pequeñas variaciones en la separación interatómica y los enlaces interatómicos se estiran. Por consiguiente, la magnitud del módulo de elasticidad es una medida de la resistencia a la separación de átomos adyacentes, es decir, de las fuerzas de enlace interatómicas. Además, este módulo es proporcional a la pendiente de la curva fuerza-separación interatómica (Figura 2.10«) calculada en la distancia de equilibrio interatómico:

$$E — \text{íd}F\backslash \quad \text{w}'\cdot\ /'\cdot<, \tag{8.6}$$

La Figura 8.7 muestra las cunas de fuerza-separación tanto para materiales que tienen enlaces interatómicos fuertes como débiles, y la pendiente en $r_0$ se indica en cada caso.

Los valores del módulo de elasticidad en los cerámicos son similares a los de metales, mientras que para los polímeros son menores (Figura 1.5). Estas diferencias son una consecuencia directa de los diferentes tipos de enlace atómico en los tres tipos de materiales.

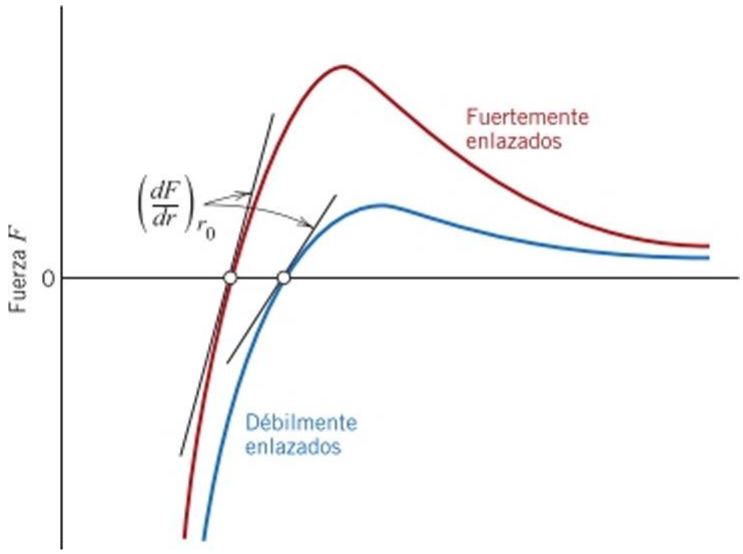



Figura 8.7 Fuerza frente a separación interatòmica para átomos unidos débil y fuertemente. La magnitud del módulo de elasticidad es proporcional a la pendiente de cada curva a la separación $r_0$ de equilibrio interatómico.

Además, al aumentar la temperatura, el módulo de elasticidad disminuye, tal como se muestra para varios metales en la Figura 8.8.

Como era de esperar, la acción de esfuerzos de compresión, de cizalla o de torsión, producen también comportamiento elástico. Las características tensión-deformación para niveles bajos de tensión son prácticamente las mismas, tanto a tracción como a compresión, incluyendo la magnitud del módulo de elasticidad. La tensión de cizalla y la deformación son proporcionales entre ellas mediante la expresión

Relación entre la tensión y la deformación de cizalla para régimen clástico

$$\tau = Gy \tag{8.7}$$

donde $G$ es el *módulo de cizalla,* la pendiente de la región clástica lineal de la curva tensión-deformación a cizalla. En la Tabla 8.1 se incluyen también los módulos de cizalla para diversos metales comunes.

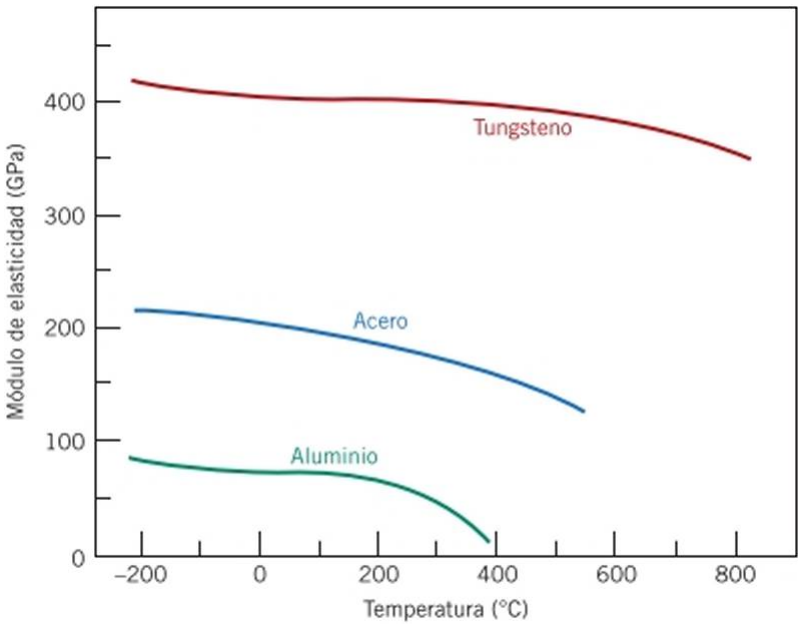



Figura 8.8 Representación gráfica del módulo de elasticidad frente a la temperatura para tungsteno, acero y aluminio. (Adaptado de K. M. Ralls, T. H. Courtney y J. Wulff. *Introduction to Materials Science and Engineering.* Copyright © 1976 por John Wiley & Sons. New York. Reproducción autorizada por John Wiley & Sons. Inc.)

### Anelasticidad

Hasta este momento se ha supuesto que la deformación elástica es independiente del tiempo, es decir, que una tensión aplicada produce una deformación elástica instantánea que se mantiene constante durante el período de actuación de la tensión. También se ha supuesto que, al retirar la carga, la deformación se recupera totalmente, es decir, que la deformación inmediatamente vuelve a cero. En la mayoría de los materiales de ingeniería, sin embargo, existe un componente de deformación elástica dependiente del tiempo. Así, la deformación elástica seguirá después de la aplicación de tensión, y después de la liberación de la carga, hará falta un tiempo finito para alcanzar la recuperación completa. Este comportamiento elástico, dependiente del tiempo, se conoce como anelasticidad, y se debe a procesos atómicos y microscópicos de deformación que dependen del tiempo. Para los metales, el componente anclástico normalmente es pequeño y se puede despreciar. Sin embargo, para algunos materiales poliméricos, su magnitud es significativa y, en esos casos, se denomina *comportamiento visco elástico,* que se discute en la Sección 15.4

anclasticidad

## PROBLEMA RESUELTO 8.1

### Cálculo del alargamiento (elástico)

Una pieza de cobre, inicialmente de 305 mm de longitud, se estira a tracción con un esfuerzo de 276 MPa. Si la deformación es totalmente clástica, ¿cuál será el alargamiento resultante?

*Solución*

Si el comportamiento es elástico, la deformación depende de la tensión según la Ecuación 8.5. Además, el alargamiento A/ está relacionado con la longitud inicial $Z_o$ a través de la Ecuación 8.2. Combinando estas dos expresiones y despejando el alargamiento

*a* *E*

A/=T ÍT/()

Los valores de *o* y $/_n$ del enunciado son 276 MPa y 305 mm, respectivamente, y el valor de *E* para el cobre, según la Tabla 8.1, es 110 GPa. Sustituyendo en la expresión anterior, se obtiene

$$A7 = \frac{(276\ \text{MPa})(305\ \text{mm})}{\text{lio x 10'MPa}} :\text{---------} = 0{,}77\ \text{mm}$$

### Propiedades elásticas de materiales

Cuando se aplica un esfuerzo de tracción a una probeta metálica, se produce un alargamiento elástico y una deformación resultante, r., en la dirección de la tensión aplicada (considerando la dirección z arbitrariamente), como se indica en la Figura 8.9. Como resultado de este alargamiento, habrá constricciones en las direcciones laterales (x e >'), perpendiculares a la tensión aplicada. A partir de estas contracciones se pueden determinar las deformaciones de compresión, $c_x$ y Si se aplica tensión uniaxial (sólo en la dirección z) y el material es isotrópico, entonces $c_x = c_y$. Se define un parámetro denominado coeficiente de Poisson v como el cociente entre las deformaciones laterales y axiales, es decir

coeficiente de Poisson

Definición del coeficiente de Poisson en términos de deformaciones lateral y axial

$$V = \frac{G}{G} \quad \frac{\epsilon_v}{e_z} \qquad (8.8)$$

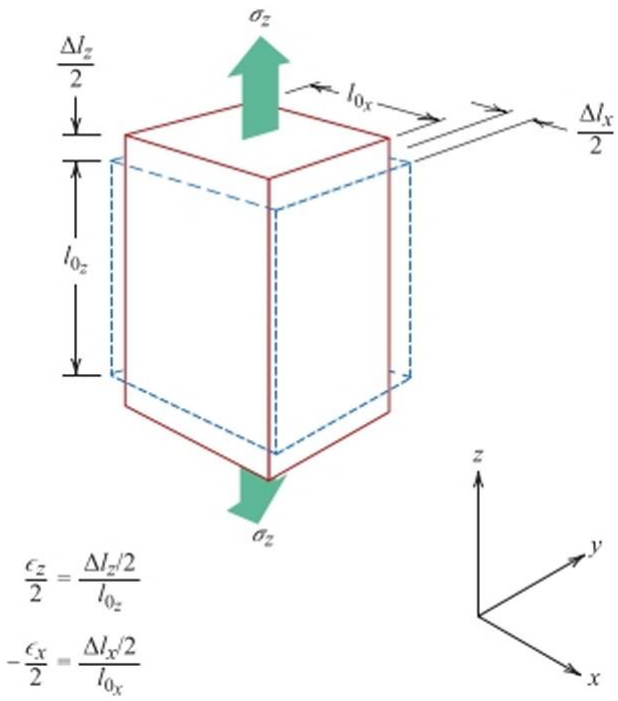



Figura 8.9 Elongación axial (z, deformación positiva) y contracciones laterales (x,y, deformaciones negativas) como respuesta a la acción de un esfuerzo de tracción. Las lineas continuas indican las dimensiones después de la aplicación del esfuerzo, y las líneas discontinuas, las dimensiones previas.

Prácticamente para todos los materiales estructurales, $c_x$ y c serán de signo contrario, por tanto, el signo negativo se incluye en la expresión anterior para asegurar que v sea positivo.[6] En teoría, el coeficiente de Poisson para materiales isotrópicos ha de ser %; además, el valor máximo de v (o el valor para el cual no hay variación neta de volumen) es 0,50. Para muchos metales y aleaciones, el intervalo de valores del coeficiente de Poisson está entre 0,25 y 0,35. En la Tabla 8.1 se muestran valores de v para diversos materiales metálicos habituales.

En materiales isotrópicos, el módulo de cizalla y el módulo elástico están relacionados entre sí mediante la relación de Poisson, de acuerdo con

Relación entre parámetros elásticos: módulo de elasticidad, módulo de cizalla, y coeficiente de Poisson

$$E = 2G(1 + v) \tag{8.9}$$

En muchos metales, $G$ tiene un valor aproximado de 0,4£. Por tanto, si se conoce el valor de un módulo, el otro se puede calcular de forma aproximada.

Muchos materiales son elásticamente anisotrópicos, es decir, el comportamiento elástico (esto es, el valor de *E)* varía con la dirección cristalográfica (Tabla 3.3). En estos materiales las propiedades elásticas están caracterizadas sólo mediante la especificación de diversas constantes elásticas, cuyo número depende de las características de la estructura cristalina. Incluso en materiales isotrópicos, la completa caracterización de las propiedades elásticas requiere de, al menos, dos constantes. La mayoría de los materiales policristalinos presentan orientaciones cristalinas al azar y pueden considerarse isotrópicos, igual que los vidrios cerámicos inorgánicos. El análisis del comportamiento mecánico presupone isotropía y policristalinidad, ya que así es para la mayoría de los materiales en ingeniería.

[6]Algunos materiales (p. cj. espumas poliméricas especiales) cuando se estiran a tracción se expanden en la dirección transversal. En estos materiales, tanto $c_x$ como *c.* de la Ecuación 8.8 son positivas y, por tanto, el coeficiente de Poisson es negativo. Los materiales que presentan este comportamiento se denominan *auxéticos.*

## PROBLEMA RESUELTO 8.2

### Cálculo de la carga asociada a una variación de diámetro determinada

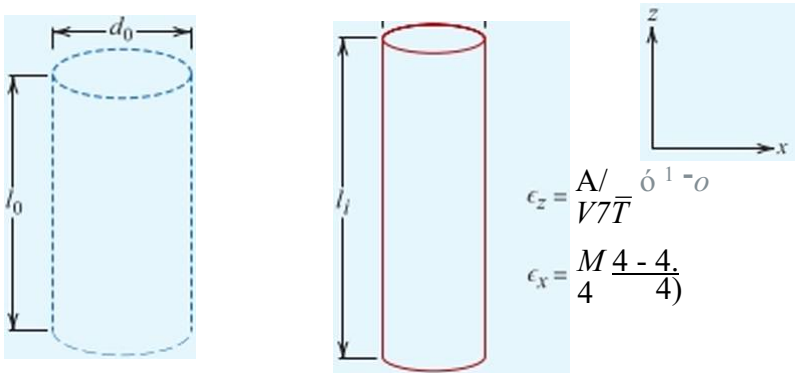
Se ha de aplicar un esfuerzo de tracción a lo largo del eje axial de un rodillo cilindrico de latón, de 10 mm de diámetro. Determinar la magnitud de la carga necesaria para producir una variación de 2,5 x 10 ' mm en el diámetro si la deformación es totalmente clástica.

*Solución*

Esta condición de deformación se representa en la figura adjunta.

Cuando se aplica la fuerza $F$ la muestra se alarga en la dirección $z$ y, al mismo tiempo, experimenta una reducción de diámetro. A¿/, de 2,5 x 10 -' mm en la dirección $x$. La deformación en la dirección A- se calcula según,

F




$$\frac{Ád}{d_0} \qquad \frac{-2{,}5 \times 10^{-3}\ \text{mm}}{10\ \text{mm}} \qquad -2{,}5 \times 10^{-4}$$

que es negativa ya que el diámetro se reduce.

A continuación es necesario calcular la deformación en la dirección $z$ utilizando la Ecuación 8.8. El valor del coeficiente de Poisson para el latón es 0,34 (Tabla 8.1) y, por tanto,

$$\frac{G}{v} \qquad \frac{(-2{,}5 \times 10^{-4})}{0{,}34} \qquad = 7{,}35 \times 10^{-4}$$

La tensión aplicada puede calcularse utilizando la Ecuación 8.5 y con un valor del módulo de elasticidad dado en la Tabla 8.1, igual a 97 GPa,

$$<j = c.E = (7{,}35 \times 10^{"4})\ (97 \times 10^{3}\text{MPa}) = 71{,}3\ \text{MPa}$$

Finalmente, a partir de la Ecuación 8.1, la fuerza aplicada puede determinarse como

$$F = a\ A\ o - (7 \qquad \frac{¿"Y}{2F}$$

$$= (71{,}3 \times 10^{6}\text{N/m}^2) \qquad \frac{10\text{xl}0^{3}\text{-m¥}}{\text{------- --------}}\ \text{I /7} = 5600\ \text{N}$$

## 8.4 DEFORMACIÓN PLÁSTICA

En la mayoría de los materiales metálicos el comportamiento clástico persiste sólo para deformaciones de 0,005, aproximadamente. Cuando el material se deforma más allá de este punto, la tensión ya no es proporcional a la deformación (la ley de Hooke, Ecuación 8.5, deja de ser válida), y se produce deformación plástica, permanente y no recuperable. La Figura 8.1 *0a* muestra, esquemáticamente, la relación tensión-deformación a tracción en la región de comportamiento plástico para un material metálico. La transición de elástico a plástico es gradual para la mayoría de los metales y, en ocasiones, al inicio de la deformación plástica empieza a notarse cierta curvatura. A medida que la tensión crece, la deformación plástica aumenta muy rápidamente.

deformación plástica

A nivel atómico, la deformación plástica corresponde a la ruptura de enlaces con los átomos inicialmente vecinos, seguida de un restablecimiento de enlaces con nuevos vecinos, en número tan grande como sea el movimiento relativo inicial de átomos o moléculas. Cuando la tensión desaparece, no se recuperan las posiciones originales. El mecanismo de esta deformación es diferente en materiales cristalinos o amorfos. En sólidos cristalinos, la deformación se produce por un proceso llamado *deslizamiento,* que implica el movimiento de dislocaciones como se discutirá en la Sección 9.2. La deformación plástica en un sólido no cristalino (así como en líquidos) se produce por un mecanismo de flujo viscoso, que se describe en la Sección 14.8.

### Propiedades de tracción

#### *Fluencia y límite elástico*

La mayoría de las estructuras se diseñan de tal manera que sólo ocurra deformación plástica cuando se aplica una tensión. Una estructura o componente que se ha deformado plásticamente, o que ha experimentado un cambio permanente en su forma, es posible que no pueda funcionar según lo previsto. Por tanto, es deseable conocer el nivel de tensión para el que se inicia la deformación plástica, o cuando se produce el fenómeno de fluencia. Para

fluencia

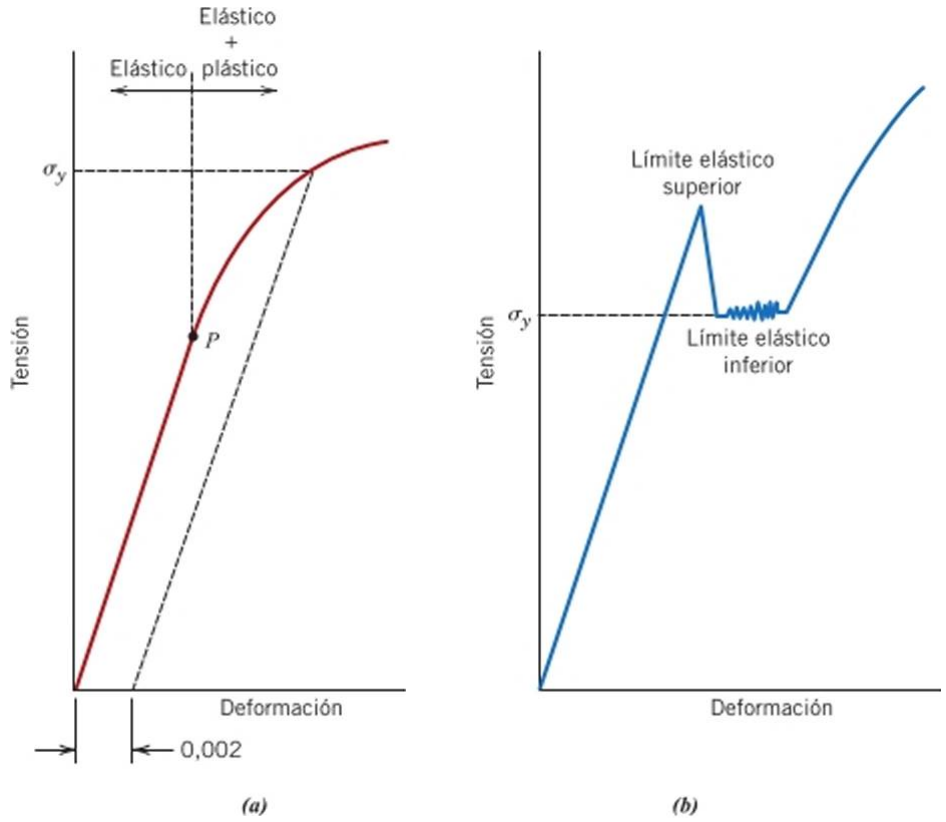



Figura 8.10 (¿/)Comportamiento tensión-deformación típico para un metal que presenta deformaciones elástica y plástica. El límite proporcional *Py* la tensión de fluencia <$r_v$, se determinan mediante el trazado de una línea desde deformación 0.002. (/>) Comportamiento tensión-deformación representativo para algunos aceros, mostrando el fenómeno de límite elástico.

límite proporcional

límite clástico

los metales que experimentan transición gradual elastoplástica, el punto de fluencia puede determinarse como el desvío inicial de la linealidad de la cun a tensión-deformación. En ocasiones se denomina límite proporcional, indicado con el punto *P* en la Figura 8.10«, y representa el inicio de la deformación plástica a nivel microscópico. Es difícil determinar con precisión la posición de este punto *P,* por lo que se ha establecido una convención por la cual se traza una línea recta, paralela a la parte elástica de la curva tensión-deformación, desplazada por una determinada deformación, por lo general 0,002. El esfuerzo correspondiente a la intersección de esta línea y el diagrama tensión-deformación, cuando éste se curva en la región plástica, se define como el límite elástico[8] «$_v$, como se demuestra en la Figura 8.1 o//. Las unidades del límite clástico son MPa.

En los materiales que tienen una región clástica no lineal (Figura 8.6) no es posible usar este método y la práctica usual consiste en definir el límite elástico como la tensión requerida para producir una determinada cantidad de deformación (p. ej., $e = 0{,}005$).

Algunos aceros y otros materiales presentan el comportamiento de tensión-deformación a tracción mostrado en la Figura 8.10¿. La transición elastoplástica está muy bien definida, se produce abruptamente y se denomina *fenómeno de límite de elasticidad.* En el límite elástico superior, se inicia la deformación plástica con una aparente disminución en el esfuerzo ingenieril. La deformación continúa fluctuando ligeramente alrededor de un valor constante de tensión, llamado *límite elástico inferior.* La tensión aumenta posteriormente con el aumento de deformación. En los metales que muestran este efecto, se toma el límite clástico como la tensión media asociada al límite de fluencia inferior, ya que es un valor bien definido y relativamente insensible al método de ensayo/ En este caso no es necesario emplear el método adoptado por convención.

La magnitud del límite elástico de un metal es una medida de su resistencia a la deformación plástica. Puede variar desde 35 MPa, para un aluminio de baja resistencia, hasta valores superiores a 1400 MPa, para aceros de alta resistencia.

*Autoevaiuación 8.1* Citar las principales diferencias entre comportamiento elástico, inelástico y plástico.

(Respuesta en www.rcvertc.com/micrositcs/callistcr2e).

### *Resistencia a tracción*

resistencia a tracción

Al iniciarse la fluencia, la tensión necesaria para continuar la deformación plástica en los metales aumenta hasta alcanzar un valor máximo, punto *M* en la Figura 8.11 y, a continuación, disminuye hasta que, en ocasiones, se produce rotura (punto *F).* La resistencia a tracción, *RM* (MPa) es la tensión o esfuerzo en el punto máximo de la curva ingenieril tensión-deformación (Figura 8.11). Este valor corresponde a la tensión máxima que puede soportar una estructura a tracción. Si se mantiene esta tensión, se produce rotura. Hasta este punto, toda la deformación es uniforme en la zona estrecha de la probeta de tracción. Sin embargo, en el punto de esfuerzo máximo, se comienza a formar en algún punto de la probeta una pequeña constricción o cuello, y toda la deformación posterior se localiza en

[7]Se utiliza *resistencia* en lugar de tensión porque la resistencia es una propiedad del metal, mientras que la tensión está relacionada con la magnitud de la carga aplicada.

[8]Es preciso notar que, para determinar el límite de elasticidad, se ha de utilizar una máquina de ensayo "rígida", lo que implica que hay muy poca deformación elástica de la máquina durante la aplicación de la carga.

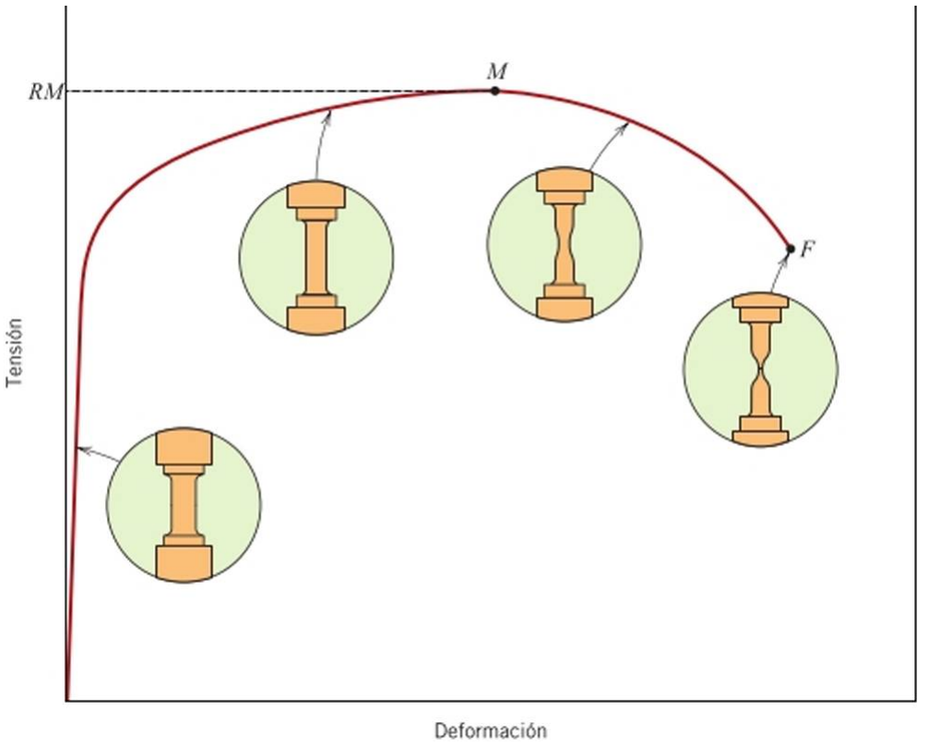



Figura 8.11 Curva típica tensión-deformación ingenienI hasta rotura, en el punto *F*. En el punto *M* se indica la resistencia a tracción, *RM*. Los esquemas dentro de los círculos representan la geometría de la probeta deformada en varios puntos a lo largo de la curva.

este cuello, como se indica en los esquemas de la Figura 8.11. Este fenómeno se denomina *estricción* y la rotura se produce en esta zona estrecha.[9] La resistencia a rotura corresponde al valor de esfuerzo en el punto de rotura.

Los valores de resistencia a tracción varían desde 50 MPa para una lata de aluminio hasta valores de 3000 MPa para aceros de alta resistencia. Cuando se cita la resistencia de un metal como parámetro de diseño se utiliza el límite de fluencia, porque al alcanzar el valor de resistencia a tracción una estructura ha experimentado tanta deformación plástica, que la hace inservible. Además, la resistencia a rotura normalmente no se considera parámetro de diseño en ingeniería.

## PROBLEMA RESUELTO 8.3

### Determinación de propiedades mecánicas a partir de una curva tensión-deformación

A partir de la curva tensión-deformación a tracción para la probeta de latón de la Figura 8.12, determinar lo siguiente:

(a) El módulo de elasticidad
(b) El límite elástico para una deformación de 0,002
(c) La carga máxima que puede soportar una muestra cilindrica con un diámetro inicial de 12,8 mm
(d) La variación en la longitud de una probeta, inicialmente de 250 mm, sometida tensión de tracción de 345 MPa

*Solución*

(a) El módulo de elasticidad es la pendiente de la región lineal o de la zona inicial de la curva de tracción. El eje de deformación se ha expandido en la inserción de la Figura 8.12 para

[9]La aparente disminución en la tensión ingenieril cuando la deformación continúa más allá del punto máximo de la Figura 8.11 se debe al fenómeno de estricción. Como se explica más adelante en esta sección, la tensión verdadera (en el cuello), en realidad aumenta.

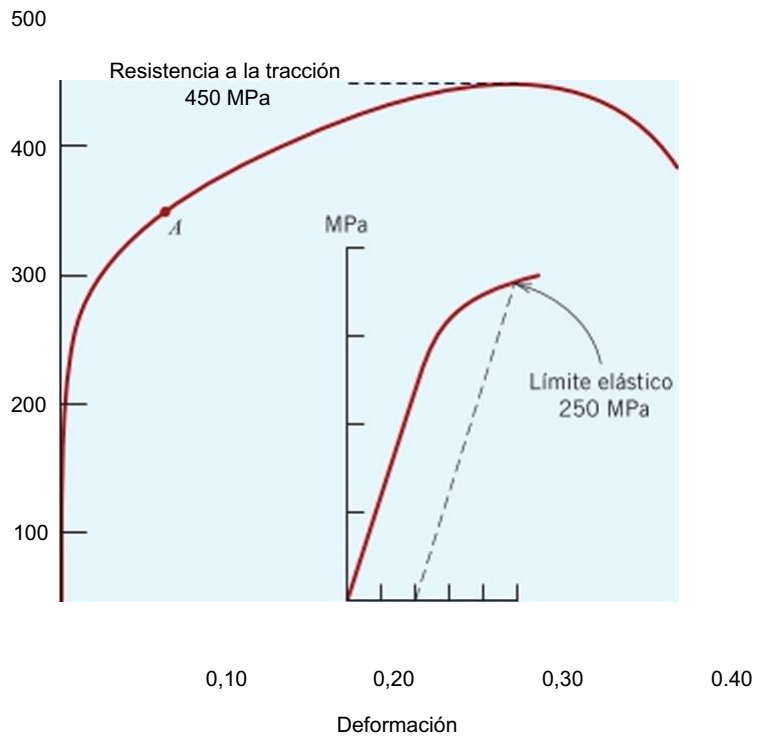



Figura 8.12 Curva tensión-deformación para la probeta de latón del Problema resuelto 8.3.

facilitar este cálculo. La pendiente de esta región lineal es el cociente entre el incremento de tensión y la correspondiente variación de deformación. En términos matemáticos,

$$E = \text{pendiente} = \frac{\text{Arr 2 -}}{\text{ác } e_2 \text{ - c!}} = \text{---------} \qquad (8.10)$$

Puesto que el segmento lineal pasa por el origen, es conveniente considerar a! y c! como cero. Si ¿$r_2$ se t°ma arbitrariamente como 150 MPa, entonces $c_2$ tendrá un valor de 0,0016. Por tanto,

que es un valor muy próximo a los 97 GPa indicados en la Tabla 8.1 para el latón.

(b) La línea desde la deformación de 0,002 se traza como se muestra en el recuadro. La intersección con la curva tensión-deformación se produce para un esfuerzo de 250 MPa aproximadamente, que es el límite clástico del latón.

(c) La carga máxima que puede soportar la muestra se calcula utilizando la Ecuación 8.1, en la que el valor de *a* es la resistencia a tracción, a partir de la Figura 8.12, igual a 450 MPa. Despejando *F,* la carga máxima, se tiene que

$$F = (7\,A \text{ o} = o \qquad {}^{0}{}_{2}{}^{2} \; n$$

$$= (450 \text{ x } 10^6 \text{N/m}^2) \qquad \underline{12{,}8 \text{ x } 10^{-3} \text{ m}}{}^{2} \; n = 57\,900 \text{ N}$$

(d) Para calcular la variación de longitud. A/, en la Ecuación 8.2, se ha de determinar previamente la deformación producida por una tensión de 345 MPa: se ha de localizar el punto de la curva tensión-deformación, punto *A, y* hacer la lectura de la deformación correspondiente en el eje de deformación, que es aproximadamente 0,06. Si $/_0$ = 250 mm, se tiene que

$$\text{A/} = \text{f}/_0 = (0{,}06)(250 \text{ mm}) = 15\text{mm}$$

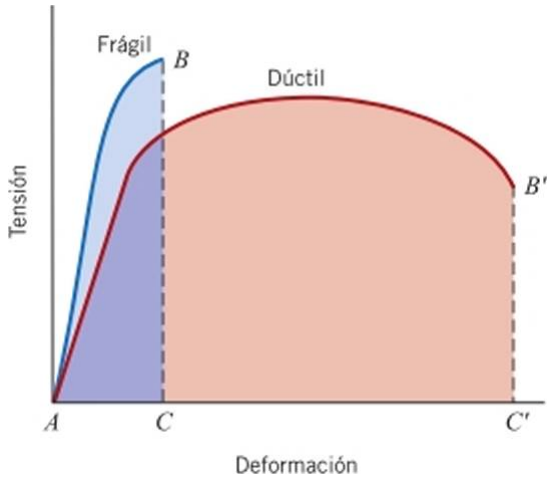



Figura 8.13 Representaciones esquemáticas de comportamiento a tracción para metales frágiles y dúctiles cargados hasta rotura.

## Ductilidad

ductilidad

La ductilidad es otra importante propiedad mecánica. Es una medida del grado de deformación plástica que se ha soportado hasta la rotura. Un metal que experimenta muy poca o ninguna deformación plástica antes de la rotura se denomina *frágil.* El comportamiento a tracción de metales dúctiles y frágiles se ilustra esquemáticamente en la Figura 8.13.

La ductilidad se puede expresar cuantitativamente como el *alargamiento porcentual* o como el *porcentaje de reducción de sección* o cstricción. El alargamiento porcentual (%A) es el porcentaje de deformación plástica a la rotura, o

Ductilidad, como alargamiento porcentual

$$\%A = \frac{/o\backslash}{\backslash <o /} \text{ x } 100 \qquad (8.11)$$

donde /$_z$es la longitud a la rotura"[1] y $Z_o$ es la longitud inicial. Siempre que una proporción significativa de la deformación plástica se localiza en la zona de cstricción, la magnitud de %A dependerá de la longitud inicial. Cuanto menor sea /$_0$, mayor es la fracción de alargamiento en la zona de estricción y, en consecuencia, mayor será el valor de %A. Por tanto, cuando se citan valores de alargamiento porcentual, se debe especificar /$_0$, que a menudo son 50 mm.

El *porcentaje de reducción de sección,* o cstricción (%Z) se define como

Ductilidad, como porcentaje de reducción de sección

$$\%Z = \frac{Mo \text{ “ } 4/A}{\backslash J\, 0 \qquad /} \text{ X } 100 \qquad (8.12)$$

donde $J_o$ es el área de la sección transversal inicial y $J_z$cs el área de la sección transversal en el punto de rotura.[1]" Los valores de estricción son independientes tanto de /$_O$como de $J_o$. Generalmente, para un material determinado, las magnitudes de %A y %Z, en general, son diferentes. La mayoría de los metales poseen al menos un grado moderado de ductilidad a temperatura ambiente. Sin embargo, algunos se vuelven frágiles cuando la temperatura disminuye (Sección 10.6).

El conocimiento de la ductilidad de los materiales es importante al menos por dos razones. En primer lugar, para el diseño, indica el grado en que una estructura se deforma

[10]Tanto /, como $A_f$ se miden después de la rotura, colocando juntas las dos partes de la probeta rota en el ensayo.

Tabla 8.2
Propiedades mecánicas típicas de diversos metales y aleaciones en estado de recocido

| Aleación metálica | Límite elástico MPa | Resistencia a tracción MPa | Ductilidad, %A (50 mm) |
|---|---|---|---|
| Aluminio | 35 | 90 | 40 |
| Cobre | 69 | 200 | 45 |
| Latón (70Cu-30Zn) | 75 | 300 | 68 |
| HieiTo | 130 | 262 | 45 |
| Níquel | 138 | 480 | 40 |
| Acero (1020) | 180 | 380 | 25 |
| Titanio | 450 | 520 | 25 |
| Molibdeno | 565 | 655 | 35 |

plásticamente antes de la rotura. En segundo lugar, especifica el grado de deformación permisible durante las operaciones de fabricación. A veces se hace referencia a materiales relativamente dúctiles como "indulgentes", en el sentido de que podrían experimentar deformación local sin romper, aun cuando haya un error en el cálculo de magnitud de la tensión de diseño.

Se considera que un material es frágil si su deformación a rotura es de *aproximadamente* un 5%.

Así pues, a partir de los ensayos de tracción se pueden determinar varias propiedades mecánicas importantes de materiales metálicos. La Tabla 8.2 presenta algunos valores, a temperatura ambiente, de limite elástico, resistencia a tracción y ductilidad para varios metales comunes. Estas propiedades son sensibles a cualquier deformación previa, a la presencia de impurezas y/o a cualquier tratamiento térmico aplicado al metal. El módulo de elasticidad es un parámetro mecánico que es insensible a estos tratamientos. Igual que sucede con el módulo de elasticidad, las magnitudes de límite clástico y resistencia a tracción disminuyen con el aumento de la temperatura. El comportamiento es justo a la inversa para la ductilidad, que por lo general aumenta con la temperatura. La Figura 8.14 muestra cómo el comportamiento tensión-deformación del hierro varía con la temperatura.

## Resiliencia

**resiliencia**

La resiliencia es la capacidad de un material de absorber energía cuando se deforma clásticamente y luego, tras la retirada de la carga, absorbe y almacena esta energía. La propiedad asociada es el *módulo de resiliencia,* $U_n$ que es la energía de deformación por unidad de volumen necesaria para tensionar un material desde un estado descargado hasta el límite de fluencia.

A nivel de cálculos, el módulo de resiliencia para una probeta sometida a un ensayo de tracción uniaxial es sólo el área bajo la curva de tensión-deformación ingcnicril antes del límite elástico (Figura 8.15), o

Definición de módulo de resiliencia

$$U_r = \int_0^{\epsilon_y} \sigma \, d\epsilon \qquad (8.13a)$$

Suponiendo una región elástica lineal, se tiene que

Módulo de resiliencia para comportamiento elástico lineal

$$= | \circ_y \epsilon_y \qquad (8.13b)$$

en el que es la deformación en el límite elástico.

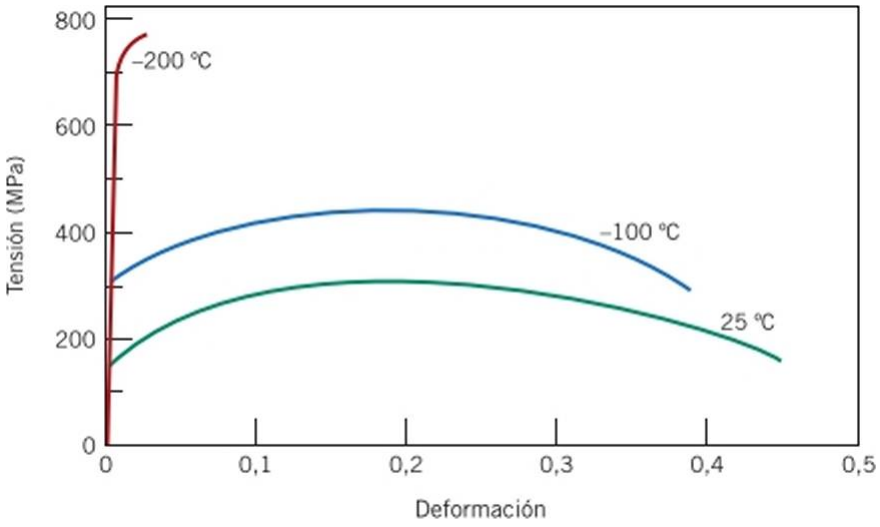



Figura 8.14 Curva tensión-deformación ingenieril para hierro a tres temperaturas distintas.

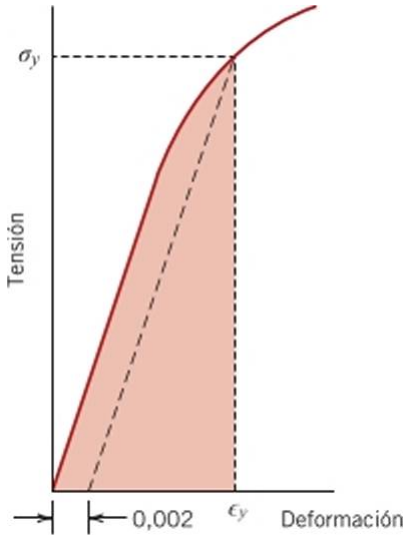



Figura 8.15 Representación esquemática que muestra cómo el módulo de resiliencia (correspondiente al área sombreada) se determina a partir de la curva de tracción de un material.

Las unidades de la resiliencia son el producto de las unidades de cada uno de los dos ejes de la gráfica tensión-deformación. Las unidades del SI son julios por metro cúbico (J/m\ equivalente a Pa). El área bajo la curva tensión-deformación representa la absorción de energía por unidad de volumen (en metros cúbicos) de material.

Incorporando la Ecuación 8.5 en la Ecuación 8.13b se tiene que

Módulo de resiliencia para comportamiento elástico lineal, incorporando la ley de I looke

1 ! (ff$_y$\ a¿,
r 2 y y 2 y\E ) 2E (8.14)

Así, los materiales resilientes son aquellos que tienen límites elásticos altos y módulos de elasticidad bajos. Este tipo de aleaciones se utilizan para la fabricación de muelles.

## Tenacidad

tenacidad

Tenacidad es un término mecánico que puede ser utilizado en diversos contextos. Por un lado, la tenacidad (o más específicamente, la *tenacidad a fractura)* es una propiedad indicativa de la resistencia a la fractura de un material cuando está presente una grieta u otro defecto concentrador de tensiones (Sección 10.5). Debido a que es casi imposible (así como costoso) fabricar materiales sin defectos, y para evitar daños durante el servicio, la tenacidad a fractura es un parámetro de importante consideración para todos los materiales estructurales.

Otra definición de tenacidad es considerarla como la capacidad de un material para absorber energía y deformarse plásticamente antes de romper. En condiciones dinámicas de aplicación de carga (elevada velocidad de deformación) y cuando está presente una entalla (o concentrador de tensiones), la *tenacidad a la entalla* se evalúa mediante un ensayo de impacto (Sección 10.6).

En condiciones estáticas de aplicación de carga (baja velocidad de deformación) se puede determinar la magnitud de la tenacidad de un material metálico (derivada de la deformación plástica) a partir de un ensayo de tracción. El valor de tenacidad es el área bajo

la curva a-r hasta el punto de rotura y las unidades son las mismas que para la resiliencia (es decir, energía por unidad de volumen). Un metal es tenaz cuando presenta valores elevados de resistencia y ductilidad. Esto se demuestra en la Figura 8.13, en la que se comparan curvas tensión-deformación para distintos tipos de metal. Por tanto, aunque un metal frágil tenga mayor límite clástico y resistencia a tracción, tiene una tenacidad inferior a la de un metal dúctil, como se pone de manifiesto al comparar las áreas *ABC* y *ABC"* en la Figura 8.13.

*Autoevaluación 8.2* De los metales enumerados en la Tabla 8.3,

(a) ¿Cuál experimentará la mayor estricción? ¿Por qué?

(b) ¿Cuál es el más resistente? ¿Por qué?

(c) ¿Cuál es el más rígido? ¿Por qué?

(Respuesta en www.reveile.coin/microsites callister2e).

Tabla 8.3 Valores de esfuerzo-deformación a tracción para varios metales hipotéticos, para ser utilizados en Autoevaluación 8.2 y 8.4

| Material | Límite elástico (MPa) | Resistencia a tracción (MPa) | Deformación a rotura | Resistencia a rotura (MPa) | Módulo clástico (GPa) |
|---|---|---|---|---|---|
| A | 310 | 340 | 0,23 | 265 | 210 |
| B | 100 | 120 | 0,40 | 105 | 150 |
| C | 415 | 550 | 0,15 | 500 | 310 |
| D | 700 | 850 | 0,14 | 720 | 210 |
| E | | Fractura sin fluencia | | 650 | 350 |

## Tensión y deformación reales o verdaderas

En la Figura 8.11, la disminución de la tensión necesaria para continuar con la deformación de la probeta, pasado el punto máximo *M,* parece indicar que el metal sea más débil. Y no es así, sino que, de hecho, está aumentando su resistencia. Sin embargo, el área de la sección transversal se reduce rápidamente en la zona de estricción, donde se produce la deformación. Esto induce una disminución de la capacidad de carga de la probeta. El valor de tensión, que se calcula a partir de la Ecuación 8.1, contempla un cociente con la sección inicial, antes de cualquier deformación, y no tiene en cuenta esta reducción en la zona de estricción.

**tensión real o verdadera**

En ocasiones es más significativo considerar un gráfico de tensión verdadera-deformación verdadera. La tensión real o verdadera $\mathrm{rr}_r$ se define como la carga $F$ dividida por el área de la sección transversal instantánea $A_i$ sobre la que se está produciendo la deformación (es decir, el cuello, más allá del punto máximo de la curva de tracción), es decir.

Definición de tensión verdadera

$$F \tag{8.15}$$

deformación verdadera

Por otro lado, en ocasiones es más conveniente representar la deformación verdadera, Q, definida por

Definición de deformación verdadera

$$c_T = \text{Iny} \quad \text{<o} \tag{8.16}$$

Si no hay variación de volumen durante la deformación, es decir, si

$$A\ ¡l_¡ = /i_0 4) \tag{8-17}$$

entonces la tensión ingenieril y la tensión verdadera están relacionadas según

Conversión de tensión ingenienI a tensión verdadera

$$<7_{\ T} = <7(1 + {}_f) \tag{8.18a}$$

Conversión de deformación ingenieril a deformación verdadera

$$= \text{In}\ (1 + c) \tag{8.18b}$$

Las Ecuaciones 8.18a y 8.18b son válidas sólo para el inicio de la estricción. Más allá de este punto, la tensión verdadera y la deformación deben calcularse a partir de la carga, el área de la sección transversal y las medidas de longitud.

Una comparación esquemática de las curvas tensión-deformación ingenieril y verdadera se muestra en la Figura 8.16. Cabe señalar que la tensión verdadera necesaria para mantener el incremento de deformación, sigue aumentando una vez superado el punto máximo de la curva AT.

Coincidiendo con la formación del cuello (cstricción) se produce un complejo estado de tensiones dentro de la región deformada (es decir, existen otros componentes de tensión, además de la axial). Como consecuencia, la tensión *axial* que actúa dentro del cuello es ligeramente inferior a la tensión calculada a partir de la carga aplicada y el área transversal de la zona de cstricción. Esto conduce a la curva "corregida" (Figura 8.16).

En algunos metales y aleaciones, la región de la curva tensión-deformación verdadera, desde el inicio de la deformación plástica hasta el punto en que comienza la estricción, puede aproximarse mediante

Relación tensión verdadera-deformación verdadera en la región de deformación plástica (hasta el punto de inicio de cstricción)

$$a_T = Kc^n{}_T \tag{8.19}$$

En esta expresión, $K$ y $n$ son constantes, cuyos valores varían de una aleación a otra, en función también del estado del material (si ha sido deformado plásticamente, o tratado térmicamente, etc.). El parámetro $n$ se denomina *expoliente de endurecimiento por deformación* (o coeficiente de endurecimiento por deformación) y tiene un valor inferior a la unidad. Los valores de $n$ y $K$ para diversas aleaciones se muestran en la Tabla 8.4.

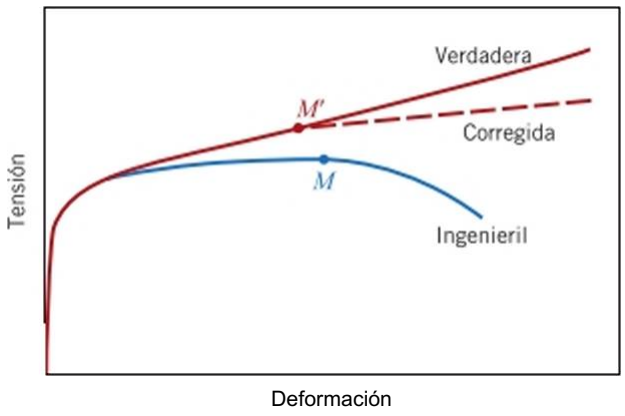



Figura 8.16 Comparación de una curva ingenieril típica tensión-deformación con una curva verdadera tensión-deformación. La estricción se inicia en el punto $M$ de la curva ingenieril, que corresponde al punto $M'$ de la curva verdadera. La curva verdadera *'corregida" tiene en cuenta el complejo estado tensional de la zona de estricción.

Table 8.4
Valores de $n$ y $K$ (Ecuación 8.19) para diversas aleaciones

| Material | $n$ | A (MPa) |
|---|---|---|
| Acero bajo en carbono (recocido) | 0,21 | 600 |
| Acero 4340 (revenido a 315 °C) | 0,12 | 2650 |
| Acero inoxidable 304 (recocido) | 0,44 | 1400 |
| Cobre (recocido) | 0,44 | 530 |
| Latón naval (recocido) | 0,21 | 585 |
| Aleación de aluminio 2024 (tratamiento térmico T3) | 0,17 | 780 |
| Aleación de magnesio AZ-31B (recocido) | 0,16 | 450 |

## PROBLEMA RESUELTO 8.4

### Cálculos de ductilidad y tensión verdadera a rotura

Una muestra cilindrica de acero con un diámetro original de 12,8 mm se ensaya a tracción hasta rotura y se encuentra que su resistencia a rotura a,· es 460 MPa. Si el diámetro de su sección transversal a rotura es 10,7 mm, determinar

(a) La ductilidad en términos de cstricción
(b) La tensión verdadera de rotura

*Solución*

(a) La ductilidad se calcula utilizando la Ecuación 8.12,

$$\%Z = \frac{\left(\frac{12{,}8\text{mm}}{2}\right)^2 - \left(\frac{10{,}7\text{mm}}{2}\right)^2}{\left(\frac{12{,}8\text{min}}{2}\right)^2} \times 100$$

$$= \frac{128{,}7\ \text{mm}^2 - 89{,}9\ \text{mm}^2}{128{,}7\ \text{mm}^2} \times 100 = 30\%$$

(b) La tensión verdadera se define por la Ecuación 8.15, donde, en este caso, el área se toma como el área de fractura $A_f$. Sin embargo, primero debe calcularse la carga de rotura a partir de la resistencia a rotura, según

$$F = a_f A_0 = (460 \times 10^6\ \text{N/m}^2)(128{,}7\ \text{mm}^2)$$

Por tanto, la tensión verdadera calculada es

$$\frac{F}{(89{,}9\ \text{mm}^2)\left(\frac{1\ \text{m}^2}{10^6\text{mm}^2}\right)} = \frac{59\,200\ \text{N}}{}$$

$$= 6{,}6 \times 10^8\text{N/m}^2 = 660\ \text{MPa}$$

## PROBLEMA RESUELTO 8.5

### Cálculo del coeficiente de endurecimiento por deformación

Calcular el coeficiente de endurecimiento por deformación, /?, con la Ecuación 8.19, para una aleación en que una tensión verdadera de 415 MPa produce una deformación verdadera de 0,10. Suponer un valor de 1035 MPa para *K*.

*Solución*

Se requiere una modificación de la Ecuación 8.19, de modo que *n* se convierta en el parámetro dependiente. Esto se logra tomando logaritmos y reordenando la expresión. Despejando *n* se tiene que

$$n = \frac{\log a_T - \log K}{\log Q}$$

$$\log(415\text{MPa}) - \log(1035\text{ MPa})$$

$$\log(O.l) \qquad 0{,}40$$

## Recuperación elástica después de una deformación plástica

recuperación elástica

Durante un ensayo de tracción, cuando se libera la carga aplicada, se recupera una fracción de la deformación total en forma de deformación elástica. Este comportamiento de recuperación clástica se muestra en la Figura 8.17, en un esquema gráfico tensión-deformación. Durante el ciclo de descarga, la curva traza un camino en línea recta, desde el punto de descarga (punto £)), con una pendiente prácticamente idéntica al módulo de elasticidad, o paralela a la parte clástica inicial de la curva. La magnitud de esta deformación clástica, recobrada durante la descarga, corresponde a la deformación recuperada, como se muestra en la Figura 8.17. Si se vuelve a aplicar la carga, el camino que seguirá será el mismo pero en sentido opuesto al seguido en la descarga; la fluencia aparecerá cuando la tensión alcance el valor desde el cual se inició la descarga. También se produce una recuperación de la deformación clástica asociada con la rotura.

## Deformación por compresión, por cizalladura y torsional

Naturalmente, los metales pueden experimentar deformación plástica bajo la acción de tensiones aplicadas de compresión, de cizalla y de torsión. El comportamiento resultante.

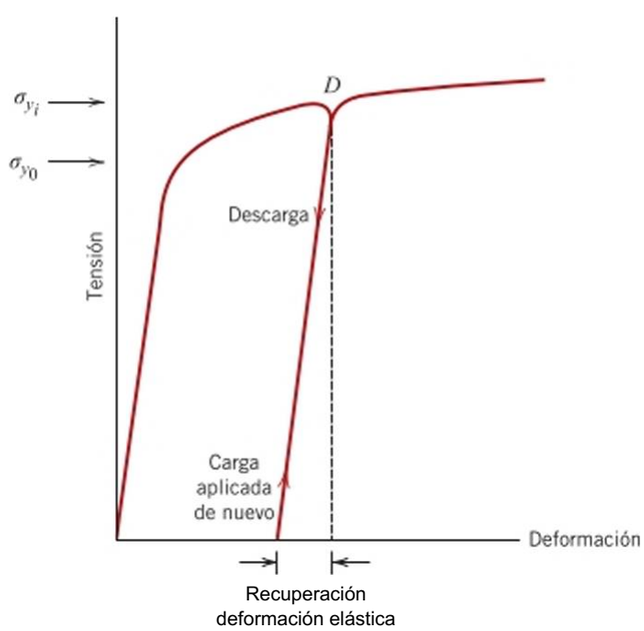



Figura 8.17 Diagrama esquemático tensión-deformación que muestra el fenómeno de recuperación de la deformación clástica y el endurecimiento por deformación en un ensayo de tracción. El límite elástico se indica como y <$r_r$! es el límite elástico después de liberar la carga en el punto *D* y volver a aplicar carga a la probeta.

tensión-deformación, en la región plástica es similar a la parte correspondiente a tracción (Figura 8.10«, fluencia y curvatura asociada). Sin embargo, a compresión no se detecta un máximo en la cun a porque no se produce estricción. Además, el modo de fractura es diferente que a tracción.

*Autoevaluación 8.3* Elaborar un diagrama esquemático que muestre la curva esfuerzo-deformación ingcnicril a tracción de una aleación metálica típica hasta el punto de rotura. En este mismo gráfico, superponer la curva tensión-deformación a compresión para la misma aleación. Explicar las diferencias entre las dos curvas.

(Respuesta en www.revertc.com/microsites/callistcr2e).

## 8.5 DUREZA

**dureza**

Otra importante propiedad mecánica a considerar es la dureza, que es una medida de la resistencia de un material a la deformación plástica localizada (p. ej., una pequeña abolladura o un rasguño). Los primeros ensayos de dureza se realizaron con minerales naturales y se construyó una escala basada únicamente en la capacidad de un material para rayar otro más blando. Se ideó una indexación de dureza cualitativa y algo arbitraria, denominada *escala de Mohs,* desde 1, en el extremo blando para el talco, hasta 10 para el diamante. A lo largo de los años se han desarrollado técnicas cuantitativas de evaluación de dureza basadas en la acción de un pequeño penetrador que se fuerza sobre la superficie del material a ensayar en condiciones controladas de carga y velocidad de aplicación de la carga. Se mide la profundidad o el tamaño de la indcntación resultante y se relaciona con un número de dureza. Cuanto más blando es el material, más grande y profunda es la indentación y menor es el número del índice de dureza. Las durezas medidas son sólo relativas (no absolutas) y se ha de tener precaución cuando se comparan valores determinados mediante técnicas diferentes.

Los ensayos de dureza se realizan con más frecuencia que cualquier otro ensayo mecánico por varias razones:

1. Son simples y económicos, generalmente no requieren de probetas especialmente preparadas y los equipos de ensayo son relativamente baratos.
2. El ensayo no es destructivo, la muestra no se fractura ni se deforma excesivamente (la única huella es una pequeña hendidura).
3. A menudo se pueden estimar otras propiedades mecánicas a partir de los valores de dureza, tales como la resistencia a tracción (Figura 8.19).

### Ensayos de dureza Rockwell[11]

Los ensayos Rockwell constituyen el método más común de medición de dureza, porque son muy fáciles de realizar y no requieren conocimientos especiales. Combinando diversos penetradores y distintas cargas, se definen varias escalas diferentes que pueden utilizarse para ensayar prácticamente cualquier aleación metálica (y también algunos polímeros). Los penetradores (o indentadores) incluyen bolas de acero endurecido con diámetros de 1,588, 3,175, 6,350 y 12,70 mm, así como un penetrador cónico de diamante (Brale) que se utiliza para los materiales más duros.

[11]Norma ASTM El 8, "Standard Test Methods for Rockwell Hardness of Metallic Materials".

Con este sistema se determina un número de dureza a partir de la diferencia de profundidad resultante de la penetración inicial con una carga pequeña, seguida de una carga muy superior. La aplicación de una carga menor aumenta la precisión del ensayo. En función de la magnitud de ambas cargas, mayor y menor, hay dos tipos de ensayos: Rockwell y Rockwell superficial. En los ensayos Rockwell, la carga menor es de 10 kg, mientras que las cargas principales (mayores) son de 60, 100 y 150 kg. Cada escala está representada por una letra del alfabeto y algunas están recogidas en las Tablas 8.5 y 8.6a, con sus correspondientes indentadores y cargas. En los ensayos Rockwell superficiales, la carga menor es de 3 kg y los valores posibles de las cargas principales son 15, 30 y 45 kg. Estas escalas se identifican con el valor correspondiente (15, 30 o 45, según la carga), seguido por N, T, W, X o Y. dependiendo del penetrador. Los ensayos superficiales se realizan habitualmente en muestras delgadas. En la Tabla 8.6b se presentan diversas escalas superficiales.

Al especificar Rockwell y durezas superficiales, se ha de indicar tanto el valor numérico de dureza como el símbolo de la escala, mediante el símbolo HR seguido de la identificación correspondiente a cada escala.[12] Por ejemplo, 80 HRB representa un valor de dureza de 80 obtenido en una escala B, y 60 HR30W indica un valor de dureza superficial de 60 en la escala 30W.

Para cada escala, las durezas pueden ser de hasta 130. Sin embargo, valores de dureza por encima de 100 o por debajo de 20 en cualquier escala se consideran inexactos y en tal situación, dado que las escalas tienen cierta superposición, lo mejor es utilizar la escala siguiente (sea más dura o más blanda).

También se producen inexactitudes si la muestra de ensayo es demasiado delgada, si se hace una indentación demasiado cerca del borde de la muestra o si se hacen dos demasiado cerca una de la otra. El espesor de la muestra debe ser al menos 10 veces la profundidad de penetración; y se debe respetar una franja de al menos tres diámetros de huella entre el centro de la huella y el borde de la muestra o el centro de una segunda indentación. Tampoco se recomienda realizar ensayos de muestras apiladas, una encima de otra. Además, la precisión depende de que la medida se tome en una superficie lisa y no rugosa.

Los equipos Rockwell modernos son automáticos y muy fáciles de usar: la dureza se lee directamente y cada medida requiere solamente de unos pocos segundos. Estos equipos permiten también que la carga aplicada sea variable en el tiempo. Esta variable ha de tenerse en cuenta también en la interpretación de los valores de dureza.

## Ensayos de dureza Brinell[13]

En los ensayos Brinell, igual que en las mediciones Rockwell, se presiona un indentador esférico y duro sobre la superficie del metal a ensayar. El diámetro de la bola de acero endurecido (o de carburo de tungsteno) es 10,00 mm. Las cargas estándar oscilan entre 500 y 3000 kg, con incrementos de 500 kg. Durante un ensayo, la carga se mantiene constante durante un tiempo determinado (entre 10 y 30 s). Los materiales más duros requieren cargas aplicadas mayores. El valor numérico de dureza Brinell, HB, es función tanto de la magnitud de la carga como del diámetro de la huella resultante (Tabla 8.5).[14] Este diámetro se mide con una lupa de pocos aumentos, que tiene una escala grabada en el ocular. El diámetro medido se convierte al número HB adecuado utilizando una tabla y con esta técnica sólo se emplea una escala.

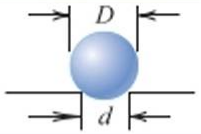
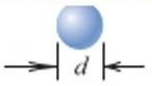
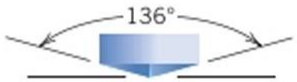
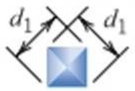
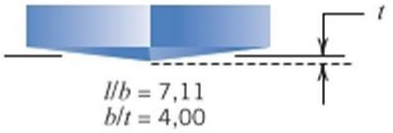
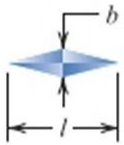
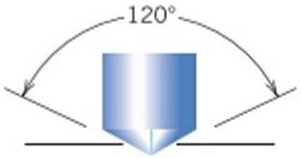
Existen técnicas semiautomáticas para medir la dureza Brinell. Estas técnicas emplean sistemas de escaneo óptico mediante una cámara digital montada en una sonda flexible que

[12]Las escalas Rockwell se designan normalmente con una letra R y la escala correspondiente se indica como un subíndice, por ejemplo R< denota escala Rockwell C.

[13]Norma ASTM E10, "Standard Test Method for Brinell Hardness of Metallic Materials".

[14]El número de dureza Brinell se representa como BUN.

**Tabla 8.5** Escalas de ensayo de dureza

| Ensayo | Indentador | Forma del indentador: Vista lateral | Forma del indentador: Vista superior | Carga | Fórmula para el valor de dureza[a] |
|---|---|---|---|---|---|
| Brinell | Esfera de acero o de carburo de tungsteno de 10 mm |   |   | $P$ | $HB = \frac{2P}{\pi D[D - \sqrt{D^2 - d^2}]}$ |
| Vickers microdureza | Pirámide de diamante |   |   | $P$ | $HV = 1{,}854P/d_1^2$ |
| Knoop microdureza | Pirámide de diamante |   |   | $P$ | $HK = 14{,}2P/l^2$ |
| Rockwell y Rockwell superficial | Cono de diamante: 1,588, 3,175, 6,350 y 12,70 mm<br>Diámetro bola de acero |  | | 60 kg, 100 kg, 150 kg: Rockwell<br>15 kg, 30 kg, 45 kg: Superficial Rockwell | |

"En las fórmulas de dureza indicadas, $P$ (carga aplicada) está en kg, mientras que Z). <Z, t/! y Z están en milímetros.

Fuente: Adaptado de H. W. Hayden, W. G. Mofiatt y J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials,* Vol. Ill, *Mechanical Behavior*. Copyright © 1965 por John Wiley & Sons, New York.

Tabla 8.6a Escalas de dureza Rockwell

| Símbolo de escala | Indentador | Carga máxima (kg) |
|---|---|---|
| A | Diamante | 60 |
| B | Bola de 1,588 mm | 100 |
| C | Diamante | 150 |
| D | Diamante | 100 |
| E | Bola de 3,175 mm | 100 |
| F | Bola de 1,588 mm | 60 |
| G | Bola de 1,588 mm | 150 |
| H | Bola de 3,175 mm | 60 |
| K | Bola de 3,175 mm | 150 |

Tabla 8.6b Escalas de dureza Rockwell superficial

| Símbolo de escala | Indentador | Carga máxima (kg) |
|---|---|---|
| 15N | Diamante | 15 |
| 30N | Diamante | 30 |
| 45N | Diamante | 45 |
| 15T | Bola de 1,588 mm | 15 |
| 30T | Bola de 1,588 mm | 30 |
| 45T | Bola de 1,588 mm | 45 |
| 15W | Bola de 3,175 mm | 15 |
| 30W | Bola de 3,175 mm | 30 |
| 45W | Bola de 3,175 mm | 45 |

permite el posicionamiento de la cámara sobre la indentación. Los datos de la cámara se transfieren a una computadora que analiza la huella, determina su tamaño y luego calcula el número de dureza Brinell. En esta técnica, los requisitos de acabado superficial normalmente son más rigurosos que para mediciones manuales.

Los requisitos de espesor máximo de la muestra, de la posición de la indentación y de separación mínima entre indcntacioncs, son los mismos que en ios ensayos Rockwell. Además, se necesita una huella bien definida, que requiere de una superficie lisa y plana en la que se hace la indentación.

## Ensayos de microdureza Knoop y Vickers[15]

Otras dos técnicas de medida de dureza son los ensayos Knoop (pronunciado *nup)* y Vickers (a veces llamados también *pirámide de diamante).* En estos ensayos se presiona sobre la superficie de la muestra un penetrador de diamante, muy pequeño, con geometría piramidal. Las cargas aplicadas son mucho menores que las de los ensayos Rockwell y Brinell, y van entre 1 y 1000 g. La huella resultante se observa bajo un microscopio y se mide; medida que se convierte luego en un valor numérico de dureza (Tabla 8.5). Es necesaria una preparación muy cuidadosa de la superficie de la muestra (desbaste y pulido) para asegurar que la huella quede bien definida y pueda medirse con precisión. Los valores numéricos de dureza Knoop y Vickers se designan por HK y HV, respectivamente,[16] y las escalas de dureza para ambas técnicas son aproximadamente equivalentes. Las técnicas Knoop y Vickers se conocen como *métodos de ensayo de microdureza,* en base al tamaño del penetrador. Ambas técnicas son muy adecuadas para medir la dureza de pequeñas regiones seleccionadas de una muestra. Además, la técnica Knoop se utiliza para el ensayo de materiales frágiles como los cerámicos (Sección 14.9).

Los equipos modernos de ensayo de microdureza se han automatizado, acoplando el penetrador a un analizador de imagen que incorpora un ordenador y un paquete de software que controla las funciones importantes del sistema, incluyendo la ubicación de las indentaciones, la separación de éstas, el cálculo de valores de dureza y la representación gráfica de los datos.

Con frecuencia se emplean otras técnicas de ensayos de dureza, aunque no se comentarán aquí. Entre ellas, se incluyen microdureza ultrasónica, métodos dinámicos (cscleroscopio), durómetros para materiales plásticos y elastómeros y ensayos de rayado *(Scratch Test).* Estos se describen en las referencias que se encuentran al final del capítulo.

[15]Norma ASTM E92, "Standard Test Method for Vickers Hardness of Metallic Materials", y norma ASTM E384, "Standard Test Method for Microindentation Hardness of Materials".

[16]A veces sc utiliza KHN y VHN para indicar los valores de dureza Knoop y Vickers, respectivamente.

## Conversión de durezas

Es muy conveniente poder convertir fácilmente un valor de dureza medido en una escala al que corresponde en otra. Sin embargo, puesto que la dureza no es una propiedad bien definida del material y a causa de las diferencias experimentales entre las diversas técnicas, no se ha establecido un método de conversión definitivo. Los datos de conversión de dureza se han determinado expcrimcntalmente y se ha encontrado que dependen del tipo y las características del material. La conversión más fiable de datos corresponde a los aceros, algunos de los cuales se presentan en la Figura 8.18 para Knoop, Brinell y dos escalas Rockwell; también se incluye la escala de Mohs. En la norma ASTM Standard El40 se encuentran tablas de conversión detalladas para diversos metales y aleaciones ("Standard Hardncss Conversión Tablcs for Metals"). En base a lo expuesto hasta este momento, se ha de tener cuidado en la extrapolación de los datos de conversión de un sistema de aleaciones a otro.

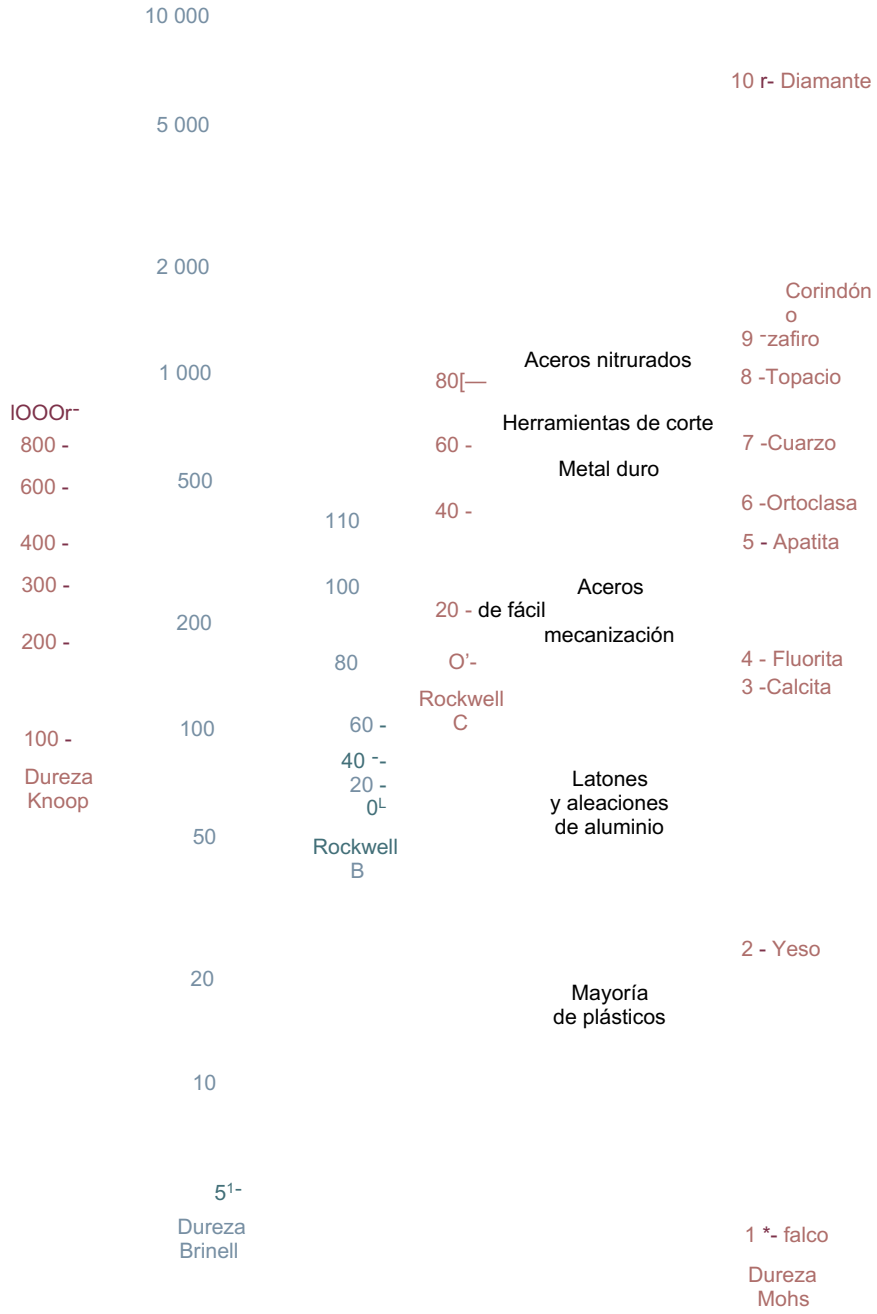



**Figura 8.18** Comparación de varias escalas de dureza. (Adaptado de G. F. Kinney, Engineering *Properties and A ppi ¡cations of Plastics,* p. 202. Copyright © 1957 por John Wiley & Sons, Nueva York. Reproducción autorizada por John Wiley & Sons, Inc.)

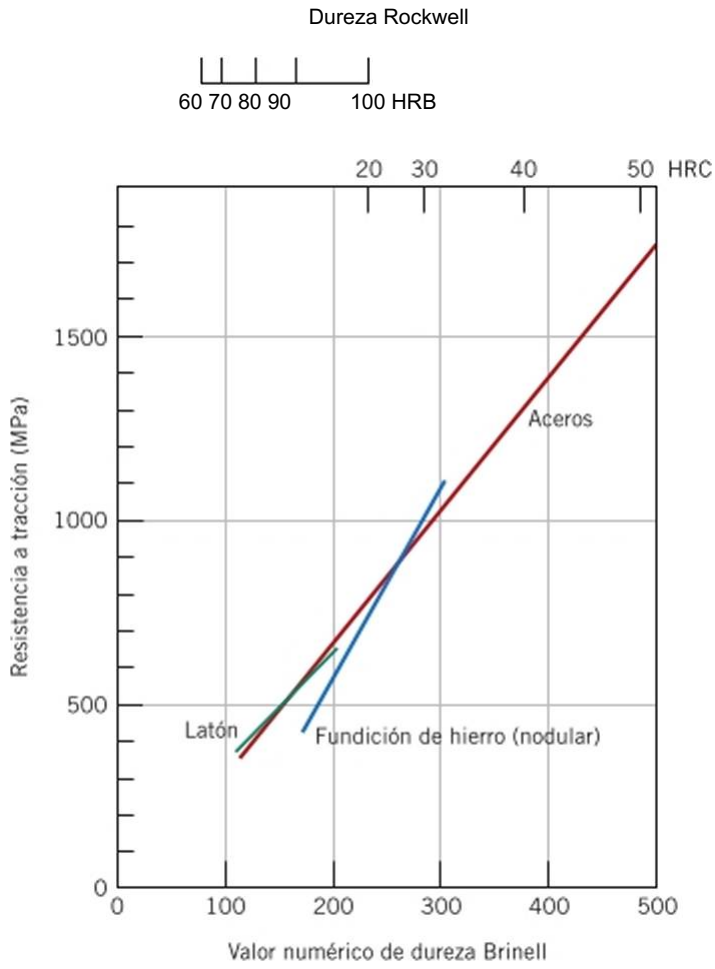



Figura 8.19 Relaciones entre la dureza y la resistencia a tracción para acero, latón y fundición de hierro. [Adaptado de *Metals Handbook: Properties and Selection: Irons and Steels,* vol. 1,9“ edición. B. Bardes (Editor), 1978; y *Metals Handbook: Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Pure Metals,* vol. 2, 9ª edición, H. Baker (Jefe de Redacción), 1979. Reproducción autorizada por ASM Internacional, Materials Park. OH].

## Correlación entre la dureza y la resistencia a tracción

Tanto la resistencia a tracción como la dureza son indicadores de la resistencia de un metal a la deformación plástica. En consecuencia, si se representa la resistencia a tracción como una función del valor HB para fundición de hierro, acero y latón, se aprecia que son más o menos proporcionales, como se muestra en la Figura 8.19. No se cumple la misma relación de proporcionalidad para todos los metales, como se indica en la Figura 8.19. Como regla general, para la mayoría de los aceros, el valor HB y la resistencia a tracción están relacionados según

Conversión de dureza en resistencia a tracción para aceros

$$Æ.W(MPa) = 3{,}45 \chi HB \tag{8.20}$$

*Autoevaluación 8.4* De los metales listados en la Tabla 8.3, ¿cuál es el más duro? ¿Por qué?

(Respuesta en www.rcverte.com/microsites/callister2e).

Esto concluye la discusión sobre las propiedades tensiles para metales. A modo de resumen, en la Tabla 8.7 se recogen estas propiedades, sus símbolos y sus valores (cualitativamente).

Tabla 8.7
Resumen de propiedades mecánicas de metales

| Propiedad | Símbolo | Medida de |
|---|---|---|
| Módulo de elasticidad | $E$ | Rigidez - resistencia a la deformación clástica |
| Límite clástico | | Resistencia a la deformación plástica |
| Resistencia a tracción | $RM$ | Capacidad máxima de carga |
| Ductilidad | %A,%Z | Grado de deformación plástica a rotura |
| Módulo de rcsilicncia | $U_r$ | Absorción de energía - deformación clástica |
| Tenacidad (estática) | — | Absorción de energía - deformación plástica |
| Dureza | p. ej.,HB, HRC | Resistencia a la deformación superficial localizada |

# Variabilidad de propiedades y factores de diseño y seguridad

## 8.6 VARIABILIDAD DE LAS PROPIEDADES DE MATERIALES

En este punto, vale la pena discutir un tema que en ocasiones resulta problemático para el estudiantado de ingeniería: las propiedades medidas de un material no son cantidades exactas. Es decir, incluso si se dispone del aparato de medición más preciso y con un procedimiento de ensayo altamente controlado, siempre habrá dispersión o variabilidad en los datos obtenidos en distintas muestras del mismo material. Como ejemplo, se puede considerar una serie de probetas de tracción idénticas, obtenidas a partir de una sola barra de una aleación metálica, y que posteriormente son ensayadas a tracción en el mismo equipo. Lo más probable es que se observe que cada gráfico tensión-deformación sea ligeramente diferente de los demás. Esto genera variedad de valores de módulo de elasticidad, límite elástico y resistencia a tracción. Hay diversos factores capaces de generar esta variabilidad: el método de ensayo, las variaciones del proceso de fabricación de las muestras, la calibración de los equipos y el error humano. Además, puede haber heterogeneidades dentro de un mismo lote de material o leves diferencias de composición de un lote a otro. Por supuesto, se deben tomar las acciones adecuadas para minimizar la posibilidad de error en la medición y minimizar los factores que puedan conducir a la variabilidad de los datos.

También hay que mencionar que existe dispersión de datos en otras propiedades de los materiales, tales como la densidad, la conductividad eléctrica y el coeficiente de dilatación térmica.

En ingeniería de diseño es importante darse cuenta de que la dispersión y la variabilidad de las propiedades de materiales son inevitables y que deben tratarse adecuadamente. En ocasiones, los datos deben ser sometidos a determinados tratamientos estadísticos y de probabilidad. Por ejemplo, en lugar de preguntar, "¿cuál es la resistencia a rotura de esta aleación?", en ingeniería se debería preguntar: "¿cuál es la probabilidad de fallo de esta aleación bajo estas circunstancias determinadas?"

A menudo es aconsejable especificar un valor determinado y el grado de dispersión (o error) para alguna propiedad medida; habitualmente esto se lleva a cabo considerando el valor medio y la desviación estándar, respectivamente.

### Cálculo del valor medio y de la desviación estándar

Un *valor medio* se obtiene dividiendo la suma de todos los valores medidos por el número de mediciones realizadas. En términos matemáticos, el valor medio x de un parámetro x es

Cálculo del valor medio

$$\frac{\sum_{i=1}^{n} x_i}{n} \tag{8-21}$$

donde $n$ es el número de observaciones o mediciones y $x$, es el valor de una medida discreta.

Por otro lado, la desviación estándar 5 se determina utilizando la siguiente expresión:

Cálculo de la desviación estándar

$$5 = \frac{1}{n-1}^{j} \quad (8.22)$$

donde $x_h$ $x$ y $n$ se han definido previamente. Un valor grande de la desviación estándar corresponde a un alto grado de dispersión.

## PROBLEMA RESUELTO 8.6

### Cálculos del valor medio y de la desviación estándar

Se han obtenido los siguientes valores de resistencia a tracción para cuatro probetas de la misma aleación de acero:

| Número de muestra | Resistencia a tracción (MPa) |
|---|---|
| 1 | 520 |
| 2 | 512 |
| 3 | 515 |
| 4 | 522 |

(a) Calcular la resistencia media a tracción.
(b) Determinar la desviación estándar.

*Solución*

(a) El valor medio de resistencia a tracción (/?A/) se calcula mediante la Ecuación 8.21 con $n = 4$:

$$RM = \frac{520 + 512 + 515 4- 522}{4}$$

$$= 517 \text{ MPa}$$

(b) Para la desviación estándar, utilizando la Ecuación 8.22, se tiene que

$$\sum_{\text{»}=1}^{4} - \overline{RM}\}^2 \quad |.'2$$

$$(520 - 1^1\ ^2(517 - 522) + ^2(517 - 515) + ^2(517 - 512) + ^2(517'^2$$

$$= 4{,}6 \text{ MPa}$$

La Figura 8.20 representa la resistencia a tracción para cada una de las probetas de este ejercicio y también cómo los datos pueden representarse gráficamente. Los datos puntuales de resistencia a tracción (Figura 8.20/?) corresponden a los valores medios $RM$ y la dispersión

se representa mediante barras de error (líneas horizontales cortas) situadas por encima y por debajo del símbolo de datos puntuales y conectadas a este símbolo por líneas verticales. La barra de error superior está situada a un valor igual al valor medio más la desviación estándar *(RM* + 5), y la barra de error inferior corresponde al valor medio menos la desviación estándar *(RM* - *s).*

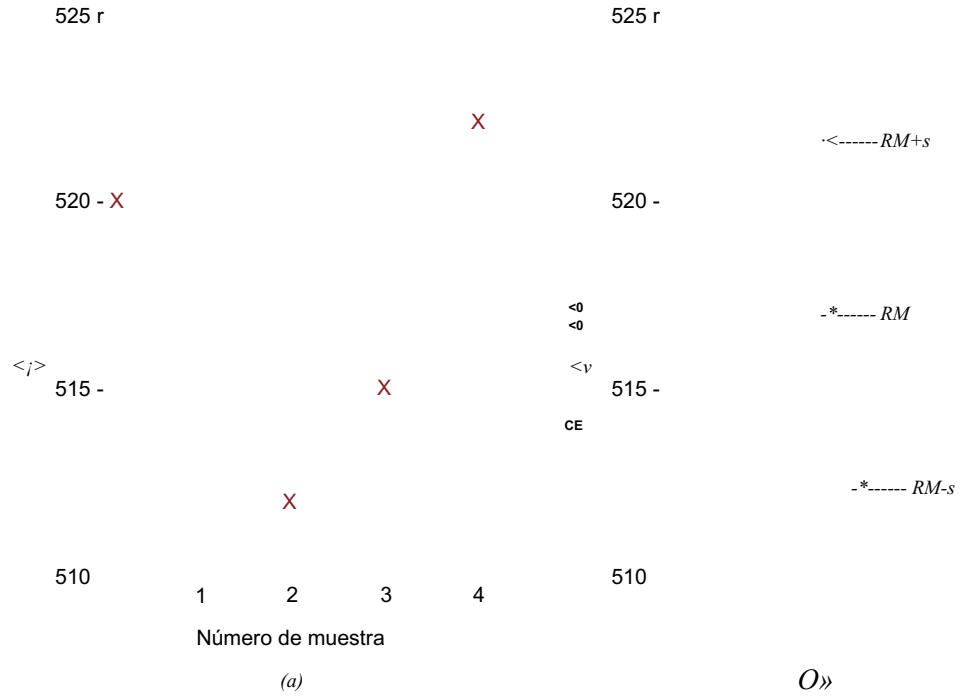



Figura 8.20 *(a)* Datos de resistencia a tracción asociados con el Problema resuelto 8.6. *(b)* Forma de representación gráfica. Los datos puntuales corresponden al valor medio de la resistencia a la tracción *(RM):* las barras de error indican el grado de dispersión correspondiente al valor medio más y menos la desviación estándar *(RM* ± 5).

## 8.7 FACTORES DE DISEÑO/SEGURIDAD

Siempre hay incertidumbres en la caracterización de la magnitud de las cargas aplicadas y los niveles de tensión asociados para aplicaciones en servicio, ya que, normalmente, los cálculos de carga son sólo aproximados. Además, como se ha indicado en la Sección 8.6, prácticamente todos los materiales de ingeniería presentan variabilidad en las medidas de sus propiedades mecánicas por las imperfecciones introducidas durante la fabricación y, en algunos casos, los daños producidos en servicio. En consecuencia, deben considerarse criterios de diseño de previsión y protección contra fallos inesperados. Durante el Siglo XX, el protocolo seguido ha consistido en reducir el esfuerzo aplicado considerando un. *factor de segundad.* Aunque para algunas aplicaciones estructurales este procedimiento es todavía aceptable, no proporciona la seguridad adecuada para aplicaciones críticas como las que se dan en aviones y componentes estructurales de puentes. El criterio actual para estas aplicaciones estructurales críticas es utilizar materiales con la tenacidad adecuada y que también ofrezcan seguridad en el diseño estructural (es decir, exceder o duplicar estructuras), con inspecciones regulares para detectar la presencia de defectos y, cuando sea necesario, eliminar o reparar los componentes de forma segura. Estos temas se discuten en el Capítulo 10, *Fallo,* concretamente la Sección 10.5.

Para situaciones estáticas menos críticas y cuando se utilizan materiales tenaces, se tensión de diseño considera el valor de tensión de diseño, $o_d$, como el nivel de tensión calculado $cr_c$ (a partir del valor estimado con la carga máxima), multiplicado por un factor de diseño, N′, es decir,

$$(>d = \qquad (8.23)$$

donde V es mayor que la unidad. Así, el material utilizado para una aplicación particular se elige de modo que tenga un límite elástico mayor o igual como este valor $o_d$.

tensión de seguridad

Alternativamente, se utiliza la tensión de seguridad o *tensión de trabajo,* en lugar de la tensión de diseño. Esta tensión de seguridad se basa en el límite elástico del material y se define como el límite clástico dividido por un factor de seguridad. A'

Cálculo de la tensión de seguridad (o de trabajo)

(7,.

"" = y (8.24)

Generalmente se prefiere el uso de la tensión de diseño (Ecuación 8.23) porque se basa en la tensión máxima prevista aplicada en lugar de en el límite elástico del material. Normalmente, hay una mayor incertidumbre en la estimación de este nivel de tensión que en la especificación del límite elástico. Sin embargo, esta discusión se centra en los factores que influyen en los límites de elasticidad de las aleaciones metálicas y no en la determinación de tensiones aplicadas, por tanto, las discusiones siguientes considerarán tensiones de trabajo y factores de seguridad.

Es necesario elegir un valor apropiado de *N.* Si es demasiado elevado, se obtendrá un componente sobredimensionado, que implica la utilización de un exceso de material o aleación y que requerirá de resistencias superiores. Los valores de *N* normalmente oscilan entre 1,2 y 4.0. La selección de un valor dependerá de diversos factores que incluyen aspectos económicos, la experiencia previa, la exactitud con la que se determinen los valores de tensión mecánica y las propiedades del material y, lo más importante, las consecuencias del fracaso en términos de pérdida de vidas o daños materiales. Puesto que valores elevados de Af conducen a un aumento del coste y del peso de material, el diseño estructural se decanta hacia el uso de materiales más tenaces con diseños fiables (e inspeccionables), siempre que sea económicamente factible.

## EJEMPLO DE DISEÑO 8.1

### Especificación del diámetro de una columna

Se va a construir un equipo de ensayo de tracción que debe soportar una carga máxima de 220000 N. El diseño requiere de dos columnas cilindricas, cada una de las cuales ha de soportar la mitad de la carga máxima. Por otro lado, se van a usar ejes redondos de acero al carbono (1045) desbastado y pulido, cuyos limite elástico y resistencia a tracción mínimos son, respectivamente, 310 MPa y 565 MPa. Especificar un diámetro adecuado para estas columnas.

*Solución*

El primer paso en este proceso de diseño es decidir un factor de seguridad, N, que permita determinar una tensión de trabajo de acuerdo con la Ecuación 8.24. Además, para asegurar que el equipo opere seguro se ha de minimizar cualquier deformación elástica de las columnas durante el ensayo, por tanto, se va a utilizar un factor de seguridad relativamente conservador, por ejemplo $N = 5$. De este modo, la tensión de trabajo $a_H$. es igual a

<7v

<7w N

$$\frac{310 \text{ MPa}}{5} = 62 \text{ MPa}$$

De la definición de tensión (Ecuación 8.1),

¿V

-- 2/ ¡ 7t <?"'

donde *d* es el diámetro de la columna y /'' es la fuerza aplicada. Por otro lado, cada una de las dos columnas deben soportar la mitad de la fuerza total, 110000 N. Despejando *d* se tiene que

$$d = 2\sqrt{\frac{F}{\pi\sigma_w}}$$

110 OPON

7r(62 x $10^6$N/$m^2$)

= 4,75 x $10^{2-}$m = 47,5 mm

Por tanto, el diámetro de cada una de las dos columnas debe ser igual a 47,5 mm.

## EJEMPLO DE DISEÑO 8.2

### Especificación de los materiales para una tubería cilindrica a presión

(a) Considerar un tubo cilindrico de pared delgada que tiene un radio de 50 mm y un espesor de pared de 2 mm, que se va a utilizar para el transporte de gas a presión. Si dentro y fuera del tubo las presiones son de 2,027 y 0,057 MPa, respectivamente, ¿qué aleaciones enumeradas en la Tabla 8.8 son candidatas adecuadas? Suponer un factor de seguridad de 4,0.

Para un cilindro de paredes delgadas, las tensiones circunferenciales o "de aro" dependen de la diferencia de presión (Ap), el radio del cilindro (/;) y el espesor de pared del tubo (Z), como sigue:

$$a = \frac{r_i\,\Delta p}{t} \qquad (8.25)$$

Estos parámetros se indican en el dibujo esquemático de un cilindro que se presenta en la Figura 8.21.

(h) Determinar cuáles de las aleaciones que satisfacen el criterio de la parte (a) se puede utilizar para fabricar una tubo con el coste menor.

*Solución*

(a) A fin de que este tubo transporte el gas de una manera satisfactoria y segura, se ha de minimizar la probabilidad de deformación plástica. Para lograr esto, se sustituye la tensión circunferencial en la Ecuación 8.25 por el límite clástico del material del tubo dividido por el factor de seguridad, .V, es decir,

$$^0y \_ \frac{f'_i\text{^}P}{N\,t}$$

Y la solución de esta expresión para $o_y$ conduce a

M-,. Ap

$$''' = --T \qquad (8.26)$$

Tabla 8.8 Valores de límite elástico, densidad y coste por unidad de masa para las aleaciones consideradas en el Problema de Diseño 8.2

| Aleación | Límite elástico, o-,. (MPa) | Densidad, *P* (g/cm³) | Coste por unidad de masa ($US/kg) |
|---|---|---|---|
| Acero | 325 | 7,8 | 1,75 |
| Aluminio | 125 | 2,7 | 5,00 |
| Cobre | 225 | 8,9 | 7,50 |
| Latón | 275 | 8,5 | 10,00 |
| Magnesio | 175 | 1,8 | 12,00 |
| Titanio | 700 | 4,5 | 85,00 |

Ahora se incorporan a esta ecuación los valores de ;V, r″ Ap y *í* dados en el enunciado del problema y se despeja a,. Las aleaciones de la Tabla 8.8 que tienen límites clásticos superiores a este valor son candidatas adecuadas para la elaboración de la tubería. Por tanto,

$$\frac{(4{,}0)(50 \times 10^{-}\text{'m})(2{,}027 \text{ MPa} - 0{,}057 \text{ MPa})}{(2 \times 10^{-}\text{' m})} \quad 197 \text{ MPa}$$

Cuatro de las seis aleaciones de la Tabla 8.8 presentan límite elástico superior a 197 MPa y satisfacen el criterio de diseño para esta tubería: acero, cobre, latón y titanio.

(b) Para determinar el coste del tubo para cada aleación, es primero necesario calcular volumen *V* del tubo, que es igual al producto del área de la sección transversal *A* y la longitud ¿, es decir,

$$V = AL$$

$$= {}^{-}\text{r}(¿\ 8.27)\ £(¿\ {}^{-})$$

Aquí, *r″ y r¡* son, respectivamente, el radio exterior y el radio interior del tubo. A partir de la Figura 8.21 se puede observar que

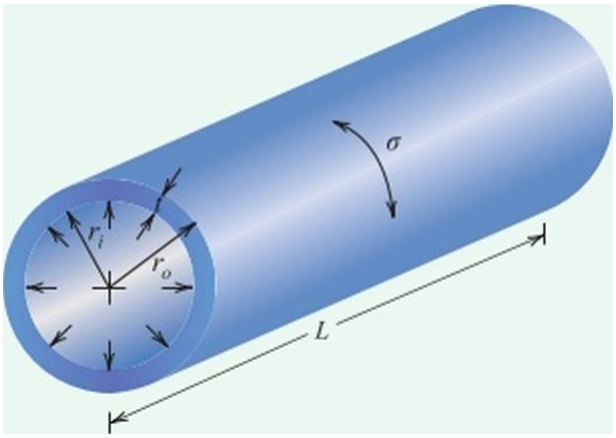



Figura 8.21 Representación esquemática del tubo cilindrico del Ejemplo de Diseño 8.2.

$$\text{L} = 7t(r^2 - r\sim)L = TI\ [(/^2(/ + -,^{-} - \text{r?}]£$$

$$= 7\text{r}(\text{r}^2 + 2r¡t + t^2 - r^2)L$$

$$= Tr(2r¡t + r)L \qquad (8.28)$$

Dado que la longitud del tubo *L* no ha sido especificada, por conveniencia se supone un valor de 1,0 m. La incorporación de los valores de *r,* y /, proporcionados en el enunciado, conduce al valor de í$^z$ siguiente:

$$V = \text{n50)(2)]}^{-} \text{ x l0}^{3-}\text{m)(2 x IO}^{3-}\text{m) + (2 x 10}^{3-}\text{m)}^2\text{](l m)}$$

$$= 6{,}28 \times 10^{4-}\text{m}^3 = 628 \text{ cm}^3$$

A continuación es necesario determinar la masa de cada aleación (en kilogramos) multiplicando este valor de K por la densidad de la aleación, *p* (Tabla 8.8) y luego dividiendo por 1000 (que es un factor de conversión de unidad, ya que 1000 mm = 1 m). Por último, el coste de cada aleación (en SUS) se calcula a partir del producto de la masa y el coste por unidad de masa (c) (Tabla 8.8). Este procedimiento se recoge en la expresión siguiente:

c“““ ■ <!■2”

Por ejemplo, para el acero.

$$\text{Coste (acero)} = \frac{(628 \text{ cm '})(7{,}8 \text{ g/cm}^3)}{(1000 \text{ g/kg})} \quad (1{,}75 \text{ \$US/kg}) = 8{,}60 \text{ S}$$

Los valores de coste para el acero y las otras tres aleaciones, que se determinan de la misma manera, se tabulan a continuación.

| Aleación | Coste (SUS) |
|---|---|
| Acero | 8,60 |
| Cobre | 41,90 |
| Latón | 53,40 |
| Titanio | 240,20 |

En definitiva, el acero es, con diferencia, la aleación menos costosa para elaborar la tubería.

## RESUMEN

**Introducción**

- Hay tres factores que deben considerarse en el diseño de las ensayos de laboratorio para evaluar la características mecánicas de los materiales para su uso y servicios: la naturaleza de la carga aplicada (tracción, compresión, cizalla), duración de la carga y las condiciones ambientales.

**Conceptos de tensión y deformación**

- En el caso de cargas de tracción y compresión:
  - La tensión ingcnicril *a* se define como la carga instantánea dividida por el área de la sección transversal inicial de la probeta (Ecuación 8.1).
  - La deformación ingenieril c se expresa como la variación de la longitud (en la dirección de la carga aplicada) dividida por la longitud inicial (Ecuación 8.2).

**Curva tensión-deformación**

- Un material sometido a tensión se comporta primero como un sólido elástico, con deformación no permanente.
- En la mayoría de los materiales, cuando se deforman elásticamente, la tensión y la deformación son proporcionales, es decir, la relación entre la tensión y la deformación es lineal.
- En cargas de tracción y de compresión, la pendiente de la región elástica lineal de la curva tensión-deformación es el módulo de elasticidad (E), según la ley de Hookc (Ecuación 8.5).
- En un material que presente un comportamiento elástico no lineal, se consideran el módulo tangente y el módulo secante.
- A nivel atómico, la deformación elástica de un material corresponde al estiramiento de enlaces interatómicos y los correspondientes ligeros desplazamientos atómicos.
- En deformaciones clásticas de cizalla, el esfuerzo cortante (r) y la deformación cortante (7) son proporcionales entre sí (Ecuación 8.7). La constante de proporcionalidad es el módulo de cizalla (G).
- La deformación elástica que depende del tiempo se denomina *anelástica.*

**Propiedades elásticas de los materiales**

- El coeficiente de Poisson (v) es otro parámetro clástico que representa la relación negativa entre las deformaciones transversal y longitudinal ($<_v$ y c, respectivamente), según la Ecuación 8.8. Los valores típicos de v para metales se encuentran en un intervalo de aproximadamente entre 0,25 y 0,35.
- En un material isotrópico, el módulo cortante, el módulo de elasticidad y el coeficiente de Poisson están relacionados según la Ecuación 8.9.

**Propiedades a tracción**

- El fenómeno de fluencia se produce al inicio de la deformación plástica o permanente.
- El límite de fluencia (límite elástico) es indicativo de la tensión a la que se inicia la deformación plástica. Para la mayoría de los materiales, el límite de elasticidad se determina a partir del gráfico tensión-deformación, trazando una paralela en el valor de deformación de 0,002.
- La resistencia a la tracción se toma como el valor de tensión en el punto máximo de la curva de tensión-deformación ingcnicril y representa la tensión de tracción máxima que puede soportar un material.
- En la mayoría de los materiales metálicos, al alcanzarse el punto máximo de sus curvas tensión-deformación, se empieza a formar una pequeña constricción o “cuello" en algún punto de la zona deformada. Toda deformación posterior se produce por el estrechamiento de esta región (cstricción), hasta que finalmente se produce la rotura.
- La *ductilidad* es una medida del grado en el cual un material se deforma plásticamente hasta el momento de rotura.
- Cuantitativamente, la ductilidad se mide en términos de porcentaje de alargamiento y de reducción de área.
  - Porcentaje de alargamiento (%A) es una medida de la deformación plástica a rotura (Ecuación 8.11).
  - El porcentaje de reducción de área (%Z) puede calcularse con la Ecuación 8.12.

- El límite elástico, la resistencia a tracción y la ductilidad son sensibles a cualquier deformación previa, a la presencia de impurezas o al efecto de cualquier tratamiento térmico. El módulo de elasticidad es relativamente insensible a estas condiciones.
- Con el aumento de la temperatura, los valores del módulo de elasticidad, de resistencia a tracción y el límite clástico disminuyen, mientras que la ductilidad aumenta.
- El *módulo de resiliencia* es la energía de deformación por unidad de volumen de material requerida para deformar un material hasta el punto fluencia, o el área bajo la parte elástica de la cuna tensión-deformación ingenieril. Para un metal que muestra un comportamiento clástico lineal, su valor puede determinarse utilizando la Ecuación 8.14.
- Una medida de tenacidad es la energía absorbida durante la rotura de un material, determinada por el área bajo la curva ingenieril de tensión-deformación. Los metales dúctiles normalmente son más tenaces que los frágiles.

### Tensión y deformación reales (o verdaderas)

- La *tensión verdadera* ($a_T$) se define como la carga aplicada instantánea dividida por la instantánea área de sección transversal (Ecuación 8.15).
- La *deformación verdadera* (Q) es igual al logaritmo natural del cociente entre la longitud instantánea y espécimen original de longitudes según la Ecuación 8.16.
- Para algunos metales, desde el inicio de la deformación plástica hasta la aparición de estricción, la tensión verdadera y la deformación verdadera están relacionadas por la Ecuación 8.19.

### Recuperación elástica después de la deformación plástica

- Para una probeta que ha sido deformada plásticamente, si se libera la carga se produce la recuperación de la deformación elástica. Este fenómeno se ilustra en el gráfico de tensión-deformación de la Figura 8.17.

### Dureza

- La dureza es una medida de la resistencia de un material a la deformación plástica localizada.
- Las dos técnicas de ensayo de dureza más comunes son el ensayo Rockwell y el Brinell.
  - Para la ensayo Rockwell están disponibles diversas escalas; para el ensayo Brinell, hay una sola escala.
  - La dureza Brinell se determina a partir del tamaño de indentación; el ensayo Rockwell se basa en la diferencia de profundidad de indentación al aplicar la carga mínima y la máxima.
- Las dos técnicas de ensayo de dureza por microindcntación son los ensayos Knoop y Vickers. Para estas dos técnicas se emplean pequeños penetradores y cargas relativamente ligeras. Ambas se utilizan para medir la dureza de materiales frágiles (tales como cerámicos) y también para regiones muy pequeñas de una muestra.
- Para algunos metales, la representación de dureza frente a resistencia a tracción es lineal, es decir, estos dos parámetros son proporcionales entre sí.

### Variabilidad de propiedades de los materiales

- Cinco factores que pueden conducir a la dispersión en las medidas de propiedades de un material son los siguientes: método de ensayo, variaciones en el proceso de fabricación de la muestra, el error humano, la calibración de los aparatos y la falta de homogeneidad o variaciones en la composición de la muestra.
- Una propiedad típica de un material es a menudo especificados en términos de un valor medio (x), mientras que la magnitud de la dispersión puede ser expresada como una desviación estándar. Las Ecuaciones 8.21 y 8.22, respectivamente, se utilizan para calcular los valores de estos parámetros.

### Factores de diseño/seguridad

- Como resultado de las incertidumbres, tanto en las medidas de propiedades mecánicas como en las de tensiones aplicadas en servicio, se considera el uso de factores o tensiones de seguridad para fines de diseño. Para materiales dúctiles, la tensión de seguridad (o de trabajo), a"" depende del límite elástico y del factor de seguridad, como se describe en la Ecuación 8.24.

## Términos y conceptos importantes

Anelasticidad
Cizal ladina
Coeficiente de poisson
Deformación elástica
Deformación ingenienI
Deformación plástica
Deformación verdadera
Ductilidad
Dureza
Fluencia
Limite elástico
Límite proporcional
Módulo de elasticidad
Recuperación elástica
Resiliencia
Resistencia a tracción
Tenacidad
Tensión de diseño
Tensión de seguridad
Tensión ingenieril
Tensión real o verdadera

## REFERENCIAS


*ASM Handbook,* Vol. 8, *Mechanical Testing and Evaluation.* ASM International, Materials Park, OH, 2000.

Bowman. K., *Mechanical Behavior of Materials,* Wiley, Hoboken, NJ, 2004.

Boyer, H. E. (Editor), *Atlas of Stress-Strain Curves,* 2nd edition, ASM International, Materials Park. OH, 2002.

Chandler, H. (Editor), *Hardness Testing,* 2nd edition, ASM International, Materials Park, OH, 2000.

Courtney. T. H., *Mechanical Behavior of Materials,* 2nd edition. Waveland Press, Long (hove, IL. 2005.

Davis, J. R. (Editor), *Tensile Testing,* 2nd edition. ASM International, Materials Park, OH, 2004.

Dieter, G. E., *Mechanical Metallurgy,* 3rd edition, McGraw-Hill, New York, 1986.

Dowling, N. E., *Mechanical Behavior of Materials.* 3rd edition. Prentice Hall (Pearson Education). Upper Saddle River, NJ, 2007.

Hosford. W. F., *Mechanical Behavior of Materials,* Cambridge University Press, New York, 2005.

Meyers, M. A. y K. K. Chawla, *Mechanical Behavior of Materials,* 2nd edition, Cambridge University Press, New York, 2009.


## CUESTIONES Y PROBLEMAS

### *Conceptos de tensión y deformación*

**8.1** A partir de los principios de la mecánica de materiales (es decir, ecuaciones de equilibrio mecánico aplicado a un diagrama de cuerpo libre), deducir las Ecuaciones 8.4a y 8.4b.

**8.2** **(a)** Las ecuaciones 8.4a y 8.4b son expresiones de tensión normal (<r′) y de cizalla (r′), respectivamente, en función de la tensión de tracción aplicada (<r) y el ángulo de inclinación del plano en el que se toman estas tensiones *(B* de la Figura 8.4). Dibujar un diagrama en el que se representen los parámetros de orientación de estas expresiones (es decir, eos$^2$ *B* y sen *B* eos *B)* respecto a *B.*

**(b)** A partir de este gráfico, ¿a qué ángulo de inclinación la tensión normal adopta un valor máximo?

(c) Además, ¿a qué ángulo de inclinación alcanza un valor máximo el esfuerzo cortante?

### *Deformación elástica*

**8.3** Una probeta de aluminio, con una sección transversal rectangular de 12 mm x 12,9 mm, se somete a tracción bajo una fuerza aplicada de 35 600 N, que produce únicamente deformación elástica. Calcular la deformación resultante.

**8.4** Una probeta cilindrica de una aleación de titanio con módulo clástico de 108 GPa y un diámetro original de 3,9 mm, experimentará únicamente deformación elástica bajo una carga de tracción aplicada de 2000 N. Calcular la longitud máxima de la probeta previa a la deformación si la elongación máxima permitida es de 0,42 mm.

**8.5** Una barra de acero de 100 mm de longitud y una sección transversal cuadrada de 20 mm de lado, se somete a tracción bajo una carga aplicada de 89000 N y experimenta un alargamiento de 0,10 mm. Suponiendo que la deformación es completamente clástica, calcular el módulo de elasticidad del acero.

**8.6** Considerar un alambre cilindrico de titanio de 3,0 mm diámetro y 2,5 x $10^4$ mm de longitud. Calcular su alargamiento cuando se aplica una carga de 500 N. Suponer que la deformación es totalmente elástica.

**8.7** En una aleación de bronce, la tensión a la cual comienza la deformación plástica es de 280 MPa y el módulo de elasticidad es de 115 GPa.

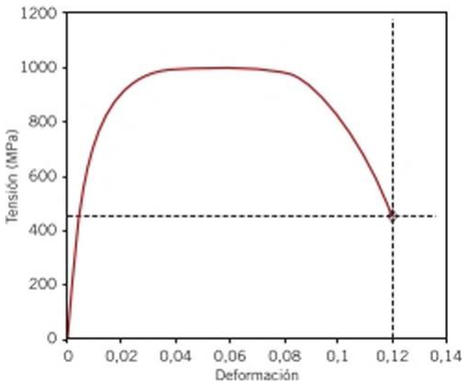
**(a)** ¿Cuál es la carga máxima que se puede aplicar a una probeta de 325 mm$^2$ de sección transversal sin que aparezca deformación plástica?

**(b)** Si la longitud de la probeta original es de 120 mm, ¿cuál es la longitud máxima a la que puede estirarse sin que se produzca deformación plástica?

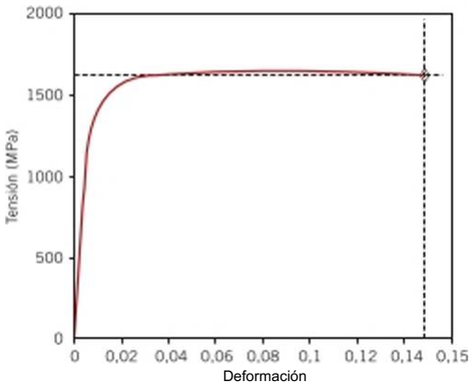
**8.8** Una varilla cilindrica de cobre *(E* = 110 GPa y límite elástico de 240 MPa) debe ser sometida a una carga de 6660 N. Si la longitud de la varilla es de 380 mm, ¿cuál debe ser el diámetro para permitir una elongación de 0,50 mm?

**8.9** Calcular el módulo elástico de las siguientes aleaciones metálicas, cuyas curvas de tensión-deformación se muestran a continuación:

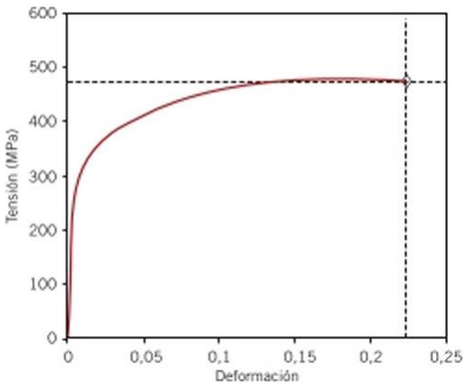
**(a)** Titanio



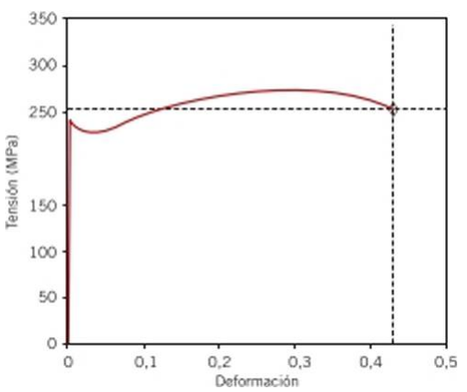

**(b)** Acero templado




**(c)** Aluminio




**(d)** Acero al carbono.




¿Cómo se comparan estos valores con los reflejados en la Tabla 8.1 para esos mismos metales?

**8.10** Considerar una muestra cilindrica de acero (Figura 8.22) de 15,0 mm de diámetro y 75 mm de longitud sometida a tracción. Determinar su alargamiento bajo una carga de 20000 N.

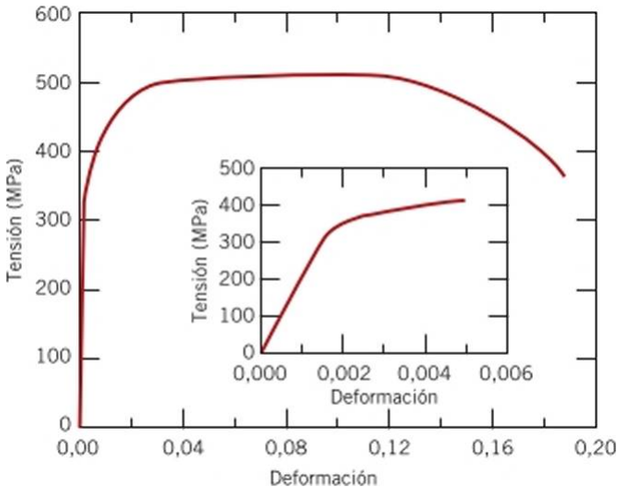



Figura 8.22
Curva tensión-deformación de un ensayo de tracción para un acero.

**8.11** La Figura 8.23 muestra la curva ingcnicril tensión-deformación a tracción para una fundición gris, en la región elástica. Determinar: (a) el módulo tangente a 10,3 MPa y (b) el módulo secante tomado a 6,9 MPa.

**8.12** Como se ha señalado en la Sección 3.10, para determinadas sustancias monocristalinas las propiedades físicas son anisotrópicas, es decir, dependientes de la dirección cristalográfica. Una de estas propiedades es el módulo de elasticidad. Para monocristalcs cúbicos, el módulo de clas-

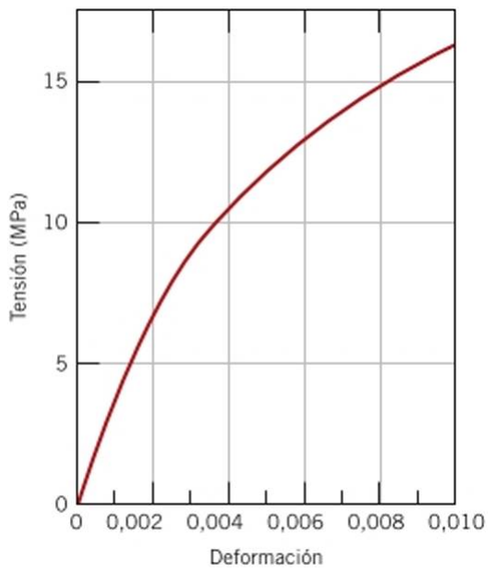



Figura 8.23
Tracción de tensión-deformación comportamiento para una fundición gris.

ticidad en una dirección general [MVM′], $£_{MVH}$., se describe con la relación

$$\frac{1}{E_{uvw}} = \frac{1}{E_{(100)}} - 3\left(\frac{1}{E_{(100)}} - \frac{1}{E_{(111)}}\right)$$

$$(a^2/)^2 + p^2y^2 + y\,^2a^2) \qquad (8.30)$$

donde £(!00) y $£_{(11I)}$ son los módulos de elasticidad en las direcciones [100] y [111], respectivamente; a, /7 *y y* son los cosenos de los ángulos entre [wv»v] y las respectivas direcciones [100], [010] y [001]. Comprobar que los valores de $£_{(1!_{0})}$ en la Tabla 3.2 para aluminio, cobre y hierro son correctos.

**8.13** En la Sección 2.6 se señala que la energía neta de enlace $£_{>v}$ entre dos iones aislados positivo y negativo es una función de la distancia interiónica r, según

$$A\ B \qquad (8.31)$$

donde *A, B* y *n* son constantes para el par iónico en particular. La Ecuación 8.31 es también válida para la energía de enlace entre iones adyacentes en materiales sólidos. El módulo de elasticidad *E* es proporcional a la pendiente de la cuna de fuerza-desplazamiento a la distancia de equilibrio interiónica, es decir,

$$£ \ll \left(\frac{dF}{dr}\right)_{r_0}$$

Deducir una expresión para la relación entre el módulo de elasticidad y estos parámetros *A,By n* (para el sistema de dos iones) usando el procedimiento siguiente:

**1.** Establecer una relación para la fuerza F como función de r, si

$$\frac{dE_N}{dr}$$

**2.** Considerar la derivada *dF/dr.*

**3.** Desarrollar una expresión para $r_{()}$, la separación de equilibrio. Dado que $r_0$ corresponde al valor de r en el mínimo de la cuna de $£_v$ frente a r (Figura 2.8b), considerar la derivada *dE^/dr,* igualar a cero y aislar el valor de *r* que corresponde a $r_0$.

**4.** Por último, sustituir esta expresión para $r_0$ en la relación obtenida en *dF/dr.*

**8.14** Usando la solución del Problema 8.13, clasificar las magnitudes de los módulos de elasticidad para los materiales hipotéticos siguientes X, Y y Z, de mayor a menor. Los parámetros *A, B* y *n* adecuados para estos tres materiales (Ecuación 8.31), se muestran en la tabla adjunta ($£_{iV}$ en unidades de electrón voltios y *r* en nanómetros):

| Material | *A* | *li* | *n* |
|---|---|---|---|
| X | 2,5 | 2,0 x $10^{5}$- | 8 |
| Y | 2,3 | 8,0 x 10 ó | 10,5 |
| Z | 3,0 | 1,5 x $10^{5}$- | 9 |

**8.15** Una probeta cilindrica de aluminio con un diámetro de 20 mm y una longitud de 210 mm se deforma elásticamente a tracción bajo una fuerza de 48800 N. Con los datos en la Tabla 8.1, determinar:

**(a)** El alargamiento de esta probeta en la dirección de la tensión aplicada.

(b) La variación de diámetro de la probeta. El diámetro, ¿aumenta o disminuye?

**8.16** Una barra cilindrica de acero de 15 mm de diámetro se deforma clásticamente mediante la aplicación de una fuerza a lo largo del eje de la barra. Con los datos de la Tabla 8.1, determinar la fuerza que producirá una reducción elástica de 4 x 10 3 mm en el diámetro.

**8.17** Una probeta cilindrica de una aleación metálica de 8 mm de diámetro se somete a tracción en régimen clástico. Una fuerza de 15 700 N produce una reducción en el diámetro de 5 x 10 3 mm. Calcular el coeficiente de Poisson para este material si su módulo elástico es de 140 GPa.

**8.18** Una probeta cilindrica de una aleación metálica hipotética se somete a compresión. Si sus diámetros inicial y final son de 20,000 y 20,025 mm, respectivamente, y su longitud final es de 74,96 mm, calcular la longitud inicial si la deformación es totalmente clástica. Los módulos clástico y de cizalla para esta aleación son 105 GPa y 39,7 GPa, respectivamente.

**8.19** Considerar una probeta cilindrica de una aleación metálica hipotética con un diámetro de 8,0 mm. Una fuerza de tracción de 1000 N produce una reducción elástica en diámetro de 2,8 x 10 4 mm. Calcular el módulo elástico para esta aleación, si el coeficiente de Poisson es 0,30.

**8.20** Se sabe que una aleación de latón tiene un límite elástico de 275 MPa, una resistencia a tracción de 380 MPa y un módulo elástico de 103 GPa. Una probeta cilindrica de esta aleación, de 12,7 mm de diámetro y 250 mm de longitud, se somete a tracción y se alarga 7,6 mm. Con esta información, ¿es posible calcular la magnitud de la carga necesaria para producir esta variación de longitud? Si es así, calcular dicha carga. Si no, explicar por qué.

**8.21** Una probeta cilindrica de metal de 12,9 mm de diámetro y 260 mm de longitud se somete a una tensión de tracción de 28 MPa y la deformación resultante es totalmente clástica.

**(a)** Si el alargamiento ha de ser inferior a 0,080 mm, ¿cuál de los metales de la Tabla 8.1 son candidatos adecuados? ¿Por qué?

**(b)** Si, además, cuando se aplica un esfuerzo de tracción de 28 MPa la máxima reducción de diámetro posible es de 1,2 x 10 ' mm, ¿cuáles de los metales que satisfacen el criterio de (a) son candidatos adecuados? ¿Por qué?

**8.22** Considerar un latón cuya curva tensión-deformación se muestra en la Figura 8.12. Una probeta cilindrica de este material de 8 mm de diámetro y 60 mm de longitud se somete a tracción bajo una fuerza de 5000 N. Si esta aleación tiene un coeficiente de Poisson de 0,30, calcular (a) el alargamiento de la probeta y (b) la reducción del diámetro de la misma.

**8.23** Una barra cilindrica de 100 mm de longitud y 10,0 mm de diámetro se va a deformar bajo una carga de tracción de 27500 N. No debe experimentar deformación plástica o una reducción de diámetro de más de 7,5 * 10 $^{3}$ mm, ¿cuáles de los materiales enumerados a continuación son posibles candidatos? Justificar la elección.

| Material | Módulo elástico (GPa) | Límite elástico (MPa) | Coeficiente de Poisson |
|---|---|---|---|
| Aleación de aluminio | 70 | 200 | 0,33 |
| Latón | 101 | 300 | 0,34 |
| Acero | 207 | 400 | 0,30 |
| Aleación de titanio | 107 | 650 | 0,34 |

**8.24** Una barra cilindrica de 380 mm de largo, con un diámetro de 10,0 mm, se ha de someter a tracción. Si la varilla no ha de experimentar deformación plástica ni un alargamiento de más de 0,9 mm cuando la carga aplicada es de 24500 N, ¿cuáles de los cuatro materiales de la tabla adjunta son posibles candidatos? Justificar la elección.

| Material | Módulo elástico (GPa) | Límite elástico (MPa) | Resistencia a tracción (MPa) |
|---|---|---|---|
| Aleación de aluminio | 70 | 255 | 420 |
| Latón | 100 | 345 | 420 |
| Cobre | 110 | 250 | 290 |
| Acero | 207 | 450 | 550 |

### *Deformación plástica*

**8.25** La Figura 8.22 muestra la curva a tracción tensión-deformación para un acero.

**(a)** ¿Cuál es el módulo elástico?

**(b)** ¿Cuál es el límite de proporcionalidad?

**(c)** ¿Cuál es el límite elástico para una deformación de 0,002?

**(d)** ¿Cuál es la resistencia a tracción?

**8.26** Una probeta cilindrica de latón tiene una longitud de 60 mm y debe alargarse sólo 10,8 mm cuando se aplica una carga de tracción de 50000 N. En estas circunstancias, ¿cuál debe ser el radio de la probeta? Considerar que esta aleación presenta la curva tensión-deformación que se muestra en la Figura 8.12.

**8.27** Se aplica una carga de 85000 N a una probeta cilindrica de acero (con la curva tensión-deformación de la Figura 8.22) cuya sección transversal tiene un diámetro de 20 mm.

**(a)** La deformación que se produzca, ¿será elástica o plástica? ¿Por qué?

**(b)** Si la longitud inicial de la probeta es de 260 mm, ¿cuánto aumentará la longitud cuando se aplique la carga?

**8.28** Una barra de acero, cuya cun a tensión-deformación se muestra en la Figura 8.22, se somete a tracción. La muestra tiene una longitud de 310 mm y una sección transversal cuadrada de 4,8 mm de lado.

**(a)** Calcular la magnitud de la carga necesaria para producir un desplazamiento de 0,48 mm.

**(b)** ¿Cuál será la deformación después de retirar la carga aplicada?

**8.29** Una probeta cilindrica de aluminio, con un diámetro de 12,8 mm y una zona calibrada de 50,800 mm de longitud, se somete a tracción. Utilizando los datos de carga y desplazamiento de la tabla adjunta, resolver los apartados siguientes:

| Carga | Longitud |
|---|---|
| N | ni ni |
| 0 | 50,800 |
| 7330 | 50,851 |
| 15100 | 50,902 |
| 23 100 | 50,952 |
| 30400 | 51,003 |
| 34400 | 51,054 |
| 38400 | 51,308 |
| 41300 | 51,816 |
| 44800 | 52,832 |
| 46200 | 53,848 |
| 47300 | 54,864 |
| 47500 | 55,880 |
| 46100 | 56,896 |
| 44800 | 57,658 |
| 42600 | 58,420 |
| 36400 | 59,182 |
| Rotura | |

**(a)** Representar gráficamente los datos de tensión ingenieril frente a deformación ingenieril.

**(b)** Calcular el módulo elástico.

**(c)** Determinar el límite elástico para una deformación de 0,002.

**(d)** Determinar la resistencia a tracción de esta aleación.

**(e)** ¿Cuál es la ductilidad aproximada, en porcentaje de alargamiento?

(f) Calcular el módulo clástico.

**8.30** Una muestra de fundición dúctil con una sección transversal rectangular de dimensiones 4,8 mm x 15,9 mm, se deforma a tracción. Usando los datos de carga y longitud de la tabla adjunta, completar los apartados siguientes:

| **Carga** | **Longitud** |
|---|---|
| **N** | **ni ni** |
| 0 | 75,000 |
| 4740 | 75,025 |
| 9140 | 75,050 |
| 12920 | 75,075 |
| 16540 | 75,113 |
| 18300 | 75,150 |
| 20170 | 75,225 |
| 22900 | 75,375 |
| 25070 | 75,525 |
| 26800 | 75,750 |
| 28640 | 76,500 |
| 30240 | 78,000 |
| 31 100 | 79,500 |
| 31280 | 81,000 |
| 30820 | 82,500 |
| 29180 | 84,000 |
| 27190 | 85,500 |
| 24140 | 87,000 |
| 18970 | 88,725 |
| Rotura | |

**(a)** Representar gráficamente los datos de tensión ingenieril frente a deformación ingenieril.

**(b)** Calcular el módulo elástico.

(c) Determinar el límite clástico para una deformación de 0,002.

**(d)** Determinar la resistencia a tracción de esta aleación.

(e) Calcular el módulo elástico.

(f) ¿Cuál es la ductilidad, en porcentaje de alargamiento?

**8.31** Para la aleación de titanio del apartado (a) del Problema 8.9, donde se muestra su curva tensión-deformación, determinar:

**(a)** El límite elástico aproximado (para una deformación de 0,002),

**(b)** la resistencia a tracción, y

**(c)** la ductilidad aproximada, en porcentaje de alargamiento.

Comparar estos valores con los de las dos aleaciones TÍ-6A1-4V recogidos en la Tabla B.4 del Apéndice B.

**8.32** Para el acero normalizado (templado y revenido) del apartado (b) del Problema 8.9, donde se muestra su curva tensión-deformación, determinar:

**(a)** el límite elástico aproximado (para una deformación de 0,002),

**(b)** la resistencia a tracción, y

(c) la ductilidad aproximada, en porcentaje de alargamiento.

Comparar estos valores con los de los aceros 4140 y 4340 templados en aceite y revenidos que se recogen en la Tabla B.4 del Apéndice B.

**8.33** Para la aleación de aluminio del apartado (c) del Problema 8.9, donde se muestra su curva tensión-deformación, determinar:

**(a)** el límite elástico aproximado (para una deformación de 0,002),

**(b)** la resistencia a tracción, y

**(c)** la ductilidad aproximada, en porcentaje de alargamiento.

Comparar estos valores con los del Aluminio 2024 (T351) recogidos en Tabla B.4 del Apéndice B.

**8.34** Para el acero al carbono del apartado (d) del Problema 8.9, donde se muestra su cun a tensión-deformación, determinar lo siguiente:

**(a)** el límite clástico aproximado,

(b) la resistencia a tracción, y

(c) la ductilidad aproximada, en porcentaje de alargamiento.

**8.35** Una probeta metálica cilindrica que tienen un diámetro original de 12,9 mm y una longitud calibrada de 50,90 mm se somete a tracción hasta rotura. En el punto de rotura la longitud de la zona calibrada es de 72,14 mm, y el diámetro de la zona de fractura es de 6,70 mm. Calcular la ductilidad en términos de porcentaje de reducción de área (estricción) y de alargamiento porcentual.

**8.36** Calcular los módulos de rcsilicncia de los materiales cuyas curvas tensión-deformación se muestran en las Figuras 8.12 y 8.22.

**8.37** Determinar el módulo de resiliencia para cada una de las siguientes aleaciones:

| | Límite elástico |
|---|---|
| **Material** | **MPa** |
| Acero | 550 |
| Latón | 350 |
| Aleación de aluminio | 250 |
| Aleación de titanio | 800 |

Utilizar los valores de módulo de elasticidad de la Tabla 8.1.

**8.38** Un latón para muelles ha de tener un módulo elástico de al menos 0,80 MPa. ¿Cuál debe ser su límite elástico mínimo?

**8.39** Mostrar que las Ecuaciones 8.18a y 8.18b son válidas cuando no hay variación de volumen durante la deformación.

**8.40** Demostrar que la Ecuación 8.16, expresión de la definición de deformación verdadera, también puede ser representada por

cuando el volumen de la muestra permanece constante durante la deformación. ¿Cuál de estas dos expresiones es más vigente a la aparición de estricción? ¿Por qué?

**8.41** Usando los datos del problema 8.29 y las Ecuaciones 8.15, 8.16 y 8.18a, generar una cuna tensión vcrdadcra-dcformación verdadera para el aluminio. La Ecuación 8.18a no es válida más allá del punto de estricción, por tanto, los últimos cuatro puntos de los diámetros medidos, recogidos en la siguiente tabla, son los que se deben utilizar en los cálculos de tensión verdadera.

| Carga | Longitud | Diámetro |
|---|---|---|
| N | nini | mm |
| 46 100 | 56,896 | 11,71 |
| 42400 | 57,658 | 10,95 |
| 42600 | 58,420 | 10,62 |
| 36400 | 59,182 | 9,40 |

**8.42** Se realiza un ensayo de tracción con una probeta metálica y se produce una deformación plástica verdadera de 0,20 para una tensión verdadera aplicada de 575 MPa. Para el mismo metal, el valor de $K$ en la Ecuación 8.19 es de 860 MPa. Calcular la deformación verdadera que resulta de la aplicación de una tensión verdadera de 600 MPa.

**8.43** En una aleación metálica, una tensión verdadera de 415 MPa produce una deformación plástica verdadera de 0,475. ¿Cuánto se alargará una muestra de este material cuando se aplique una tensión verdadera de 325 MPa si la longitud inicial es de 300 mm? Suponer un valor de 0,25 para el coeficiente de endurecimiento por deformación, $n$.

**8.44** En un latón, los siguientes valores de tensión verdadera producen las deformaciones plásticas verdaderas correspondientes:

| Tensión verdadera (MPa) | Deformación verdadera |
|---|---|
| 345 | 0,10 |
| 415 | 0,20 |

¿Qué valor de tensión verdadera es necesario para producir una deformación plástica verdadera de 0,25?

**8.45** En un latón, los valores siguientes de tensión ingenien I producen las correspondientes deformaciones plásticas ingeníenles, previas a la estricción:

| Tensión ingenieril (MPa) | Deformación ingenieril |
|---|---|
| 235 | 0,194 |
| 250 | 0,296 |

A partir de esta información, calcular la tensión *ingenieril* para producir una deformación *ingenieril* de 0,25.

**8.46** Calcular la tenacidad (o energía absorbida a rotura) para un metal que experimenta deformación tanto elástica como plástica. Suponer la Ecuación 8.5 para la deformación clástica, que el módulo clástico es 172 GPa y que la deformación elástica termina en 0,01. Para la deformación plástica, suponer que la relación entre tensión y deformación se describe por la Ecuación 8.19, con valores de $K$ y $n$ de 6900 MPa y 0,30, respectivamente. Además, la deformación plástica se produce entre valores de deformación de 0,01 y 0,75, momento en que se produce la rotura.

**8.47** En un ensayo de tracción se puede demostrar que la estricción comienza cuando

$$\frac{d(7_r}{df_T} \sim {}^{n}T \qquad (8.32)$$

Utilizando la Ecuación 8.19, determinarci valor de la deformación verdadera en el punto de estricción.

**8.48** Considerando el logaritmo de ambos miembros de la Ecuación 8.19, se tiene que

$$\log o_T = logK + \text{rtlogQ}\cdot \quad (8.33)$$

Por tanto, una curva de log $a_T$ frente a log ( $_T$ en la región plástica hasta el punto de estricción debe producir una línea recta con una pendiente $n$ y una intercepción (para $a_T = 0$) de log $K$.

Utilizando los datos correspondientes tabulados en el Problema 8.29, representar gráficamente log $a_T$ frente a log $\epsilon_T$ y determinar los valores de $n$ y $K$. Será preciso convertir las tensiones y deformaciones ingenicriles en tensiones y deformaciones verdaderas mediante las Ecuaciones 8.18a y 8.18b.

**8.49** Una probeta cilindrica de latón, con un diámetro de 7,8 mm y una longitud de 95,0 mm, se somete a tracción con una fuerza de 6000 N. Posteriormente se retira la carga aplicada.

**(a)** Calcular la longitud final de la muestra en este punto. La curva de tensión-deformación a tracción para esta aleación se muestra en la Figura 8.12.

**(b)** Calcular la longitud final de la probeta cuando la carga se incrementa hasta 16500 N y luego se retira.

**8.50** Una probeta de acero con sección transversal rectangular, de dimensiones 12,7 mm x 6,4 mm, tiene la curva tensión-deformación que se muestra en la Figura 8.22. Si se somete a una fuerza de tracción de 38000 N,

**(a)** Determinar los valores de deformación clástica y plástica.

**(b)** Si su longitud inicial es de 460 mm, ¿cuál será la longitud final después de que la carga de la parte (a) se aplique y luego se retire la carga?

### *Dureza*

**8.51** **(a)** Un indentador de dureza Brinell de 10 mm de diámetro, con una carga de 500 kg, produce una indentación de 1,62 mm de diámetro en una muestra de acero. Calcular el valor HB de este material.

(b) ¿Cuál será el diámetro de la huella correspondiente a una dureza de 450 HB cuando se aplica una carga de 500 kg?

**8.52** Estimar las durezas Brinell y Rockwell para los materiales siguientes:

**(a)** El latón naval cuya curva tensión-deformación se muestra en la Figura 8.12.

(b) La aleación de acero cuya cuna tensión-deformación se muestra en la Figura 8.22.

**8.53** A partir de los datos representados en la Figura 8.19, especificar las ecuaciones que relacionan resistencia a tracción y dureza Brinell para latones y fundiciones nodulares, de forma similar a lo que se propone en la Ecuación 8.20 para aceros.

### *Variabilidad de las propiedades de los materiales*

**8.54** Citar cinco factores que provocan dispersión en las propiedades medidas de los materiales.

**8.55** La tabla siguiente ofrece una serie de valores de dureza Rockwell B obtenidas en una sola muestra de acero. Calcular el valor medio y la desviación estándar en los valores de dureza.

| | | |
|---|---|---|
| 83,3 | 80.7 | 86,4 |
| 88,3 | 84,7 | 85,2 |
| 82,8 | 87.8 | 86,9 |
| 86,2 | 83.5 | 84,4 |
| 87,2 | 85,5 | 86,3 |

### *Factores de diseño/seguridad*

**8.56** ¿En qué tres criterios se basan los factores de seguridad?

**8.57** Determinar las tensiones de trabajo de las dos aleaciones cuyas curvas tensión-deformación se muestran en las Figuras 7.12 y 7.22.

### *Problemas de hoja de cálculo*

**8.1 HC** Para una probeta metálica cilindrica, cargada a tracción hasta rotura, y dado un conjunto de valores de carga y los correspondientes valores de longitud, así como el diámetro previo a la deformación y la longitud inicial, generar una hoja de cálculo que permita trazar (a) la tensión ingcnicril frente a la deformación ingenicril y (b) la tensión verdadera frente a la deformación verdadera en el punto de estricción.

## PROBLEMAS DE DISEÑO

**8.D1** Una gran torre debe apoyarse en un conjunto de alambres de acero. Se estima que la carga soportada por cada alambre será de 11 100 N. Determinar el diámetro mínimo requerido del alambre, suponiendo un factor de seguridad de 2 y un límite elástico de 1030 MPa.

**8.D2** **(a)** El hidrógeno gaseoso a una presión constante de 1015 MPa fluye por el interior de una tubería cilindrica de níquel, de pared delgada y que tiene un radio de 0,2 m. La temperatura de la tubería es 300 °C y la presión de hidrógeno en el exterior se mantiene en 0,01013 MPa. Calcular el

espesor mínimo de la pared si el flujo de difusión no ha de ser mayor que I x 10 mol/m$^2$s. La concentración de hidrógeno en el níquel, $C_H$ (en moles de hidrógeno por nr de Ni) es función de la presión de hidrógeno, $P_{H2}$ (en MPa), y de la temperatura absoluta (F) de acuerdo con

$$C_H = 30{,}8 \exp\left(\frac{12{,}3\text{kJ/mol}}{RT}\right) \qquad (8.34)$$

Por otro lado, el coeficiente de difusión para la difusión de H en Ni depende de la temperatura según

$$Z)_H(\text{m}^2/\text{s}) = 4{,}76 \times 10^{7}\text{-exp}\left(\frac{39{,}56\ \text{kJ/mol}}{RT}\right) \qquad (8.35)$$

**(b)** Para tuberías cilindricas de paredes delgadas sometidas a presión, la tensión circunferencial es función de la diferencia de presión a través de la pared (Ap), el radio del cilindro (r) y el espesor del tubo (Ax) según la expresión

$$n = \frac{\text{/-A/;}}{4Ax} \qquad (8.25a)$$

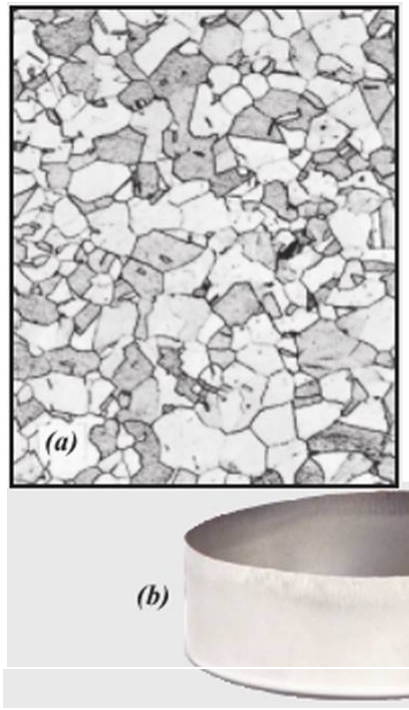
Calcular la tensión circunferencial a la que están expuestas las paredes de este cilindro presurizado.

**(c)** El límite elástico del Ni a temperatura ambiente es de 100 MPa y, por otro lado, $a_r$ disminuye aproximadamente 5 MPa por cada 50 °C de incremento en la temperatura. ¿Es de esperar que el espesor de pared calculado en (b) sea adecuado para este cilindro de Ni a 300°C? ¿Por qué sí o por qué no?

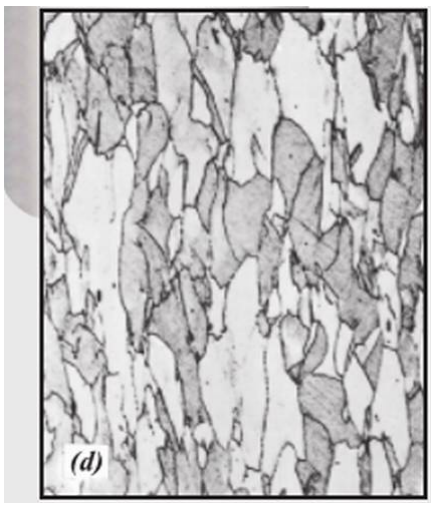
**(d)** Si este espesor resulta adecuado, calcular el espesor mínimo que podría utilizarse sin que aparezca ninguna deformación en las paredes de la tubería. ¿Cuánto aumentaría el flujo de difusión con esta reducción de espesor? Por otro lado, si el espesor determinado en (c) resulta no ser adecuado, especificar a continuación el espesor mínimo que sería preciso. En este caso, ¿qué disminución del flujo de difusión resultaría?

**8.D3** Considerar la difusión estacionaria de hidrógeno a través de las paredes de una tubería cilindrica de níquel como la que se describe en el problema 8.D2. Un diseño requiere, para un flujo de difusión de 5 x 10 $^N$ mol/m$^2$-s, un radio de tubería de 0,125 m y presiones en el interior y en el exterior de 2,026 MPa y 0,0203 MPa, respectivamente, cuando la temperatura máxima permitida es de 450 °C. Especificar una temperatura y un espesor de pared adecuado para procurar este flujo de difusión garantizando que las paredes de la tubería no experimentarán ninguna deformación permanente.

# capítulo 9 Dislocaciones y mecanismos de endurecimiento




(c)




La fotografía de la Figura (b) es una preforma de envase de aluminio para refrescos. La fotografía de la Figura (a) reproduce la microestructura de este aluminio: los granos son equiaxiales; es decir, tienen aproximadamente la misma dimensión en todas las direcciones.

La Figura (c) muestra un envase acabado, fabricado a partir de una serie de procesos de embutición durante los cuales las paredes se deforman plásticamente (y se endurecen). La estructura de los granos de aluminio de estas paredes ha cambiado, se han alargado en la dirección de endurecimiento.

La estructura resultante es similar a la mostrada en la Figura (d). En las Figuras (a) y (d) el aumento es *150.

(Las fotomicrografías de las figuras (a) y (d) proceden de W. G. Moffatt, G. W. Pearsall y J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials,* Vol. I, *Structure,* p. 140. Copyright © 1964 by John Wiley & Sons. New York. Figuras (b) y (c) © William D. Canister, Jr.).

## ¿POR QUE ESTUDIAR *Dislocaciones y mecanismos de endurecimiento?*

El conocimiento de la naturaleza de las dislocaciones y del papel que éstas tienen en el proceso de la deformación plástica permite entender los mecanismos fundamentales de las técnicas utilizadas para fortalecer y endurecer los metales y sus aleaciones. Asi, es posible diseñar y adaptar las propiedades mecánicas de los materiales, como la resistencia y la tenacidad, en compuestos de matriz metálica.

### Objetivos de aprendizaje

Después de estudiar este capítulo, se debería poder hacer lo siguiente:

1. Describir, a nivel atómico, la movilidad de las dislocaciones de cuña y helicoidales.
2. Describir cómo se produce la deformación plástica en los materiales, por desplazamiento de dislocaciones de cuña y helicoidales, en respuesta a esfuerzos de cizalladura.
3. Definir sistema de deslizamiento y citar un ejemplo.
4. Describir la alteración de la estructura de un metal policristalino al ser deformado plásticamente.
5. Explicar cómo los límites de grano impiden la movilidad de las dislocaciones y por qué un metal con granos pequeños es más duro que otro con granos grandes.
6. Describir y explicar el endurecimiento de soluciones sólidas con impurezas atómicas en posición sustitucional, en términos de interacciones de las deformaciones de red con las dislocaciones.
7. Explicar y describir el fenómeno del endurecimiento por deformación (o trabajo en frío) en términos de interacciones entre las dislocaciones y la zona deformada.
8. Describir la recristalización en términos de la alteración de la microestructura y de las características mecánicas del material.
9. Describir el fenómeno del crecimiento del grano, tanto desde el punto de vista atómico como macroscópico.

## 9.1 INTRODUCCIÓN

En el Capítulo 8 se ha visto que los materiales pueden experimentar dos tipos de deformación: clástica y plástica. La resistencia y la dureza son medidas de la oposición del material a la deformación plástica, que es una deformación permanente. A escala microscópica, la deformación plástica se debe al movimiento neto de un gran número de átomos en respuesta a un esfuerzo aplicado. Durante este proceso, los enlaces interatómicos se rompen y se forman de nuevo. En los sólidos cristalinos la deformación plástica involucra, normalmente, al movimiento de dislocaciones y a los defectos lineales cristalinos (que han sido comentados en la Sección 6.7). En este capítulo se analizan las características de las dislocaciones y su papel en la deformación plástica. También se comenta el maclado, otro proceso de deformación plástica en algunos metales. Además, lo que es probablemente más importante, se presentan varias técnicas de refuerzo de los metales de una sola fase y sus mecanismos se describen en términos de dislocaciones. Finalmente, las últimas secciones del capítulo están dedicadas a los tratamientos de recuperación y de recristalización -procesos que ocurren en los metales, normalmente a temperaturas elevadas- y, también, al crecimiento de grano.

# Dislocaciones y deformación plástica

En los primeros estudios de los de los materiales se constató que la resistencia teórica de un cristal perfecto es muy superior al valor medido experimental mente. Durante los años 30 se creyó que esta discrepancia en la resistencia mecánica se podía explicar por la existencia de un tipo de defecto lineal cristalino que, desde entonces, se ha llamado *dislocación.* Sin embargo, no fue hasta la década de los 50 cuando se confirmó la existencia de tal defecto mediante la observación directa con el microscopio electrónico. Desde entonces se ha desarrollado una teoría de dislocaciones que es capaz de explicar muchos de los fenómenos físicos y mecánicos de los materiales cristalinos, principalmente metales y cerámicos.

## 9.2 CONCEPTOS FUNDAMENTALES

Los dos tipos fundamentales de dislocaciones son la de cuña (o lineal) y la helicoidal. En una dislocación de cuña existen distorsiones localizadas de la red al borde de un semiplano adicional de átomos, el cual también define la dislocación (Figura 6.9). Una dislocación helicoidal puede visualizarse como el resultado de una distorsión por cizalladura, de manera que la línea de dislocación pasa a través del centro de una espiral, formada por rampas de planos atómicos (Figura 6.10). Muchas dislocaciones en los materiales cristalinos tienen tanto componentes helicoidales como de cuña, y se denominan dislocaciones mixtas (Figura 6.11).

La deformación plástica corresponde al movimiento de un gran número de dislocaciones. Una dislocación de cuña se mueve en respuesta a una cizalladura aplicada en una dirección perpendicular a la linca de la dislocación. La mecánica del movimiento de la dislocación se muestra en la Figura 9.1, siendo *A* el plano adicional inicial de átomos. Cuando la cizalladura se aplica de la manera indicada (Figura 9.la), el plano *A* es forzado hacia la derecha y, a su vez, empuja la parte superior de los planos *B. C, D* y así sucesivamente en la misma dirección. Si la cizalladura aplicada es suficientemente elevada, los enlaces interatómicos del plano *B* se rompen a lo largo del plano de cizalladura, y la parte superior del plano *B* se convierte en el semiplano adicional de átomos, mientras que el plano *A* se une con la mitad inferior del plano *B* (Figura 9. l/>). Este proceso se repite para los otros planos, de tal manera que el semiplano adicional se mueve de izquierda a derecha en etapas discretas mediante las sucesivas roturas de enlaces y desplazamientos de magnitud iguales a la distancia interatómica de la mitad de los planos superiores. Antes y después del movimiento de una dislocación a través de alguna zona del cristal, la distribución de los átomos es ordenada y perfecta, de modo que la estructura de la red se distorsiona únicamente durante el paso del semiplano adicional de átomos. Finalmente, éste puede emerger en la superficie de la derecha del cristal, formando un escalón de magnitud igual a una distancia interatómica, como se muestra en la Figura 9.1c.

deslizamiento

El proceso mediante el cual se produce la deformación plástica por el movimiento de dislocaciones se denomina deslizamiento y el plano a lo largo del cual se mueve la dislocación se denomina *plano de deslizamiento,* tal como se indica en la Figura 9.1. La deformación plástica macroscópica corresponde, simplemente, a la deformación permanente que resulta del movimiento, o desplazamiento, de dislocaciones como respuesta a un esfuerzo de cizalladura aplicado, tal como se representa en la Figura 9.2¿z.

El movimiento de dislocaciones es análogo al modo de locomoción de una oruga (Figura 9.3), que forma una enconadura cerca de su extremo posterior al estirar su último

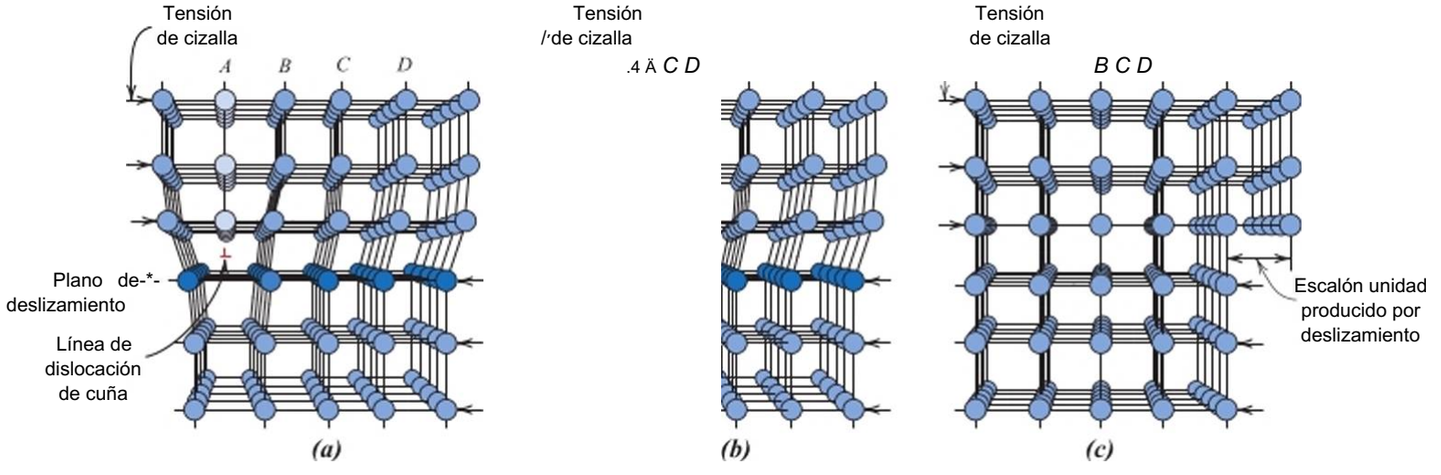



Figura 9.1 Redistribución atómica que acompañan al desplazamiento de una dislocación de cuña, a medida que ésta se mueve como respuesta a un esfuerzo de cizalla aplicado, *(a)* El semiplano adicional de átomos se indica como *A. (b)* La dislocación se mueve una distancia interatómica hacia la derecha a medida que *A* se une con el semiplano inferior de *B:* en el proceso, el semiplano superior de *B* se convierte en el semiplano adicional, (c) Se forma un escalón sobre la superficie del cristal a medida que el semiplano adicional llega a la superficie. (Adaptación de A. G. Guy. *Essentials of Materials Science,* McGraw-Hill Book Company, New York. 1976, p. 153).

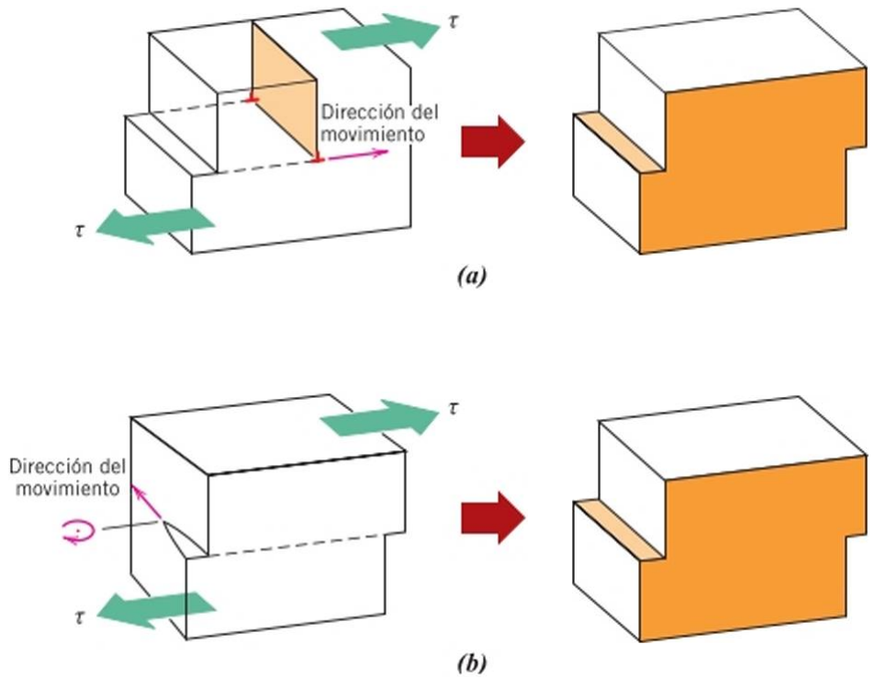



Figura 9.2 Formación de un escalón en la superficie de un cristal por medio de *(a)* una dislocación de cuña y (/?) una dislocación helicoidal. Nótese que para la dislocación de cuña la línea de dislocación se mueve en la dirección de la tensión de cizalla aplicada r; en el caso de la helicoidal, la linea de dislocación se mueve pcrpcndicularmcnte a la dirección del esfuerzo. (Adaptación de W. G. Moffatt, G. W. Pearsall y .1. Wulff, *The Slructure and Properties of Materials,* Vol. \\\, *Mechanical Behavior,* p. 70. Copyright © 1964 por John Wilcy & Sons, New York. Reproducción autorizada por John Wiley & Sons.)

par de patas una distancia igual a la unidad. La encon adura se mueve hacia delante mediante la subida y el desplazamiento del par de patas. Cuando la encorvadura alcanza el extremo anterior, toda la oruga se ha movido hacia delante una distancia igual a la separación entre patas. La encorvadura de la oruga y su movimiento corresponde al semiplano adicional de átomos en el modelo de dislocación de cuña de la deformación plástica.

El movimiento de una dislocación helicoidal, en respuesta a una cizalladura aplicada, se muestra en la Figura 9.2/?, y se aprecia que la dirección del movimiento es perpendicular a la dirección del esfuerzo. Sin embargo, la deformación plástica neta producida por el movimiento de ambos tipos de dislocaciones es la misma (véase Figura 9.2). La dirección del movimiento de las dislocaciones mixtas no es ni perpendicular ni paralelo a la cizalladura aplicada, sino que es una dirección intermedia.

densidad de dislocaciones

Virtualmente, todos los metales y aleaciones contienen algunas dislocaciones generadas durante la solidificación, durante la deformación plástica o como consecuencia de tensiones térmicas durante el enfriamiento rápido. El número de dislocaciones, o densidad de dislocaciones, de un material se expresa como la longitud total de dislocación por unidad de volumen o, lo que es equivalente, el número de dislocaciones que cruzan la unidad de área de una sección al azar. Las unidades de densidad de dislocaciones son milímetros de dislocación por milímetro cúbico o, sencillamente, por milímetro cuadrado. Densidades tan bajas como $10^3$ mm $^{-}$ son habituales en cristales metálicos generados cuidadosamente En metales fuertemente deformados esta densidad puede alcanzar valores tan elevados como $10^9$ y $10^{11,}$ mm
El tratamiento térmico de un metal deformado puede disminuir la densidad de dislocaciones hasta alrededor de $10^5$ o $10^6$ mm $^2$. Por el contrario, en los materiales cerámicos la densidad de dislocaciones habitual está comprendida entre $10^2$ y $10^4$ mm$^{2-}$, y en los monocristales de sílice de circuitos integrados, el valor normal suele estar entre 0,1 y 1 mm $^2$.

fTTTH^-fe

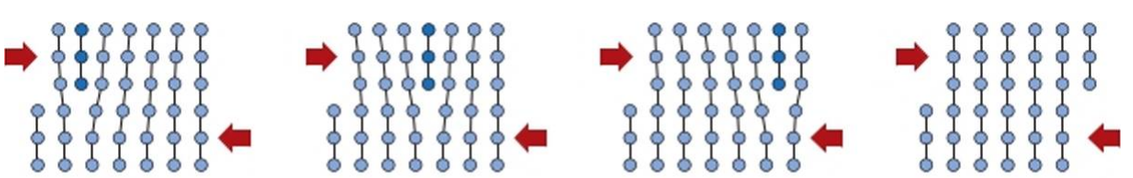


**Figura 9.3** Reproducción de la analogía entre el movimiento de una oruga y el de una dislocación.

## 9.3 CARACTERÍSTICAS DE LAS DISLOCACIONES

Varias características de las dislocaciones son importantes en cuanto a las propiedades mecánicas de los metales. Estas incluyen las zonas de deformación que existen alrededor de las dislocaciones, y que determinan la movilidad de éstas, así como su capacidad para multiplicarse.

Cuando los metales se deforman plásticamente, una fracción de la energía de deformación (aproximadamente un 5%) es retenida internamente, y el resto se disipa en forma de calor. La mayor parte de esta energía que se almacena lo hace en forma de energía de deformación asociada a dislocaciones. Si se considera la dislocación de cuña mostrada en la Figura 9.4, tal como se ha mencionado antes, existe una distorsión de la red de átomos alrededor de la línea de dislocación debido a la presencia del plano extra de átomos. Como consecuencia, existen zonas en las cuales se producen deformaciones de red debidas a esfuerzos de compresión, tracción y cizalladura sobre los átomos vecinos. Por ejemplo, los átomos por encima de la línea de dislocación y los adyacentes a ella son comprimidos. Como resultado, estos átomos experimentan una deformación de compresión respecto de los átomos posicionados en el cristal y lejos de la dislocación, como se ilustra en la Figura 9.4. Directamente debajo del scmiplano adicional de átomos, el efecto es justamente el opuesto, y los átomos de la red experimentan un esfuerzo de tracción, tal como se muestra en la figura, y en la vecindad de las dislocaciones de cuña también existe una deformación de cizalladura. En el caso de una dislocación helicoidal, las deformaciones de la red son puramente de cizalladura. Estas distorsiones de la red pueden considerarse como zonas de deformación que irradian a partir de la linca de la dislocación. Las deformaciones se extienden en los átomos vecinos y su magnitud disminuye con la distancia radial a la linca de la dislocación.

deformaciones de re(]

Las zonas de deformación que rodean las dislocaciones interactúan unas con otras de tal modo que, sobre cada dislocación, se ejerce una fuerza que corresponde al efecto combinado de todas las otras dislocaciones presentes. Por ejemplo, si se consideran dos dislocaciones de cuña que tienen el mismo signo y el mismo plano de deslizamiento, tal como se representa en la Figura 9.5a. Las zonas de deformación de tracción y de compresión de cada dislocación están en el mismo lado del plano de deslizamiento; la interacción de la zona de deformación es tal que entre estas dos dislocaciones se produce una fuerza de repulsión mutua que tiende a separarlas. Sin embargo, dos dislocaciones de signo opuesto y en el mismo plano de deslizamiento se atraen, tal como se indica en la Figura 9.5/?, y se produce su aniquilación cuando se encuentran. O sea, los dos scmiplanos adicionales de átomos se alinean y se convierten en un plano perfecto. Las interacciones entre dislocaciones son posibles entre dislocaciones de cuña, helicoidales o mixtas, así como con diversas orientaciones. Estas zonas de deformación y de fuerzas asociadas son importantes en los mecanismos de endurecimiento de los metales.

Durante la deformación plástica, el número de dislocaciones aumenta drásticamente. Se sabe que la densidad de dislocaciones en un metal que ha sido muy deformado puede ser tan alta como $I0^{111}$ mm $^{2}$. Una fuente importante de nuevas dislocaciones proviene de la multiplicación de las dislocaciones existentes. Además, los límites de grano, así como los defectos internos e irregulares superficiales, tales como surcos y muescas, actúan como concentradores de esfuerzos que facilitan la formación de dislocaciones durante la deformación.

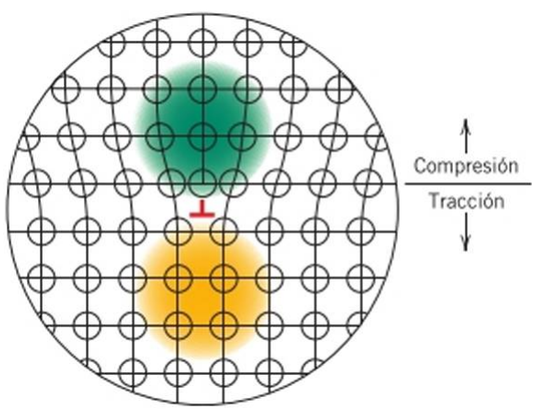



Figura 9.4 Zonas de compresión (verde) y de tracción (amarillo) alrededor de una dislocación de cuña. (Adaptación de W. G. Moffatt, G. W. Pearsall y J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials,* Vol. I, *Structure,* p. 85. Copyright © 1964 por John Wiley & Sons,New York. Reproducción autorizada por John Wiley & Sons, New York).

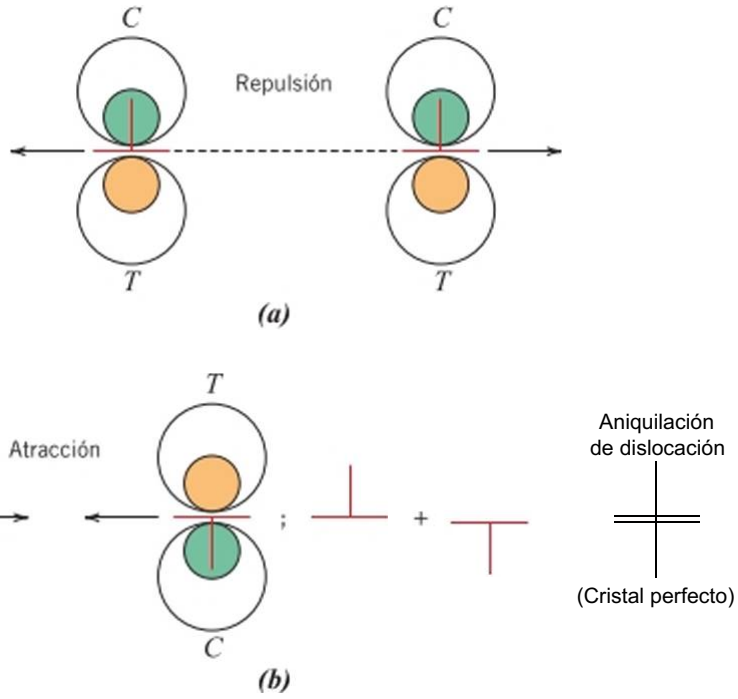



Figura 9.5 *(a)* Dos dislocaciones de cuña del mismo signo y en el mismo plano de deslizamiento se repelen: *Cy T*indican zonas de compresión y de tracción, respectivamente. *(b)* Dos dislocaciones de cuña de signo opuesto y en el mismo plano de deslizamiento se atraen y cuando se encuentran. se aniquilan y crean una zona de cristal perfecto. (Adaptación de W. G. Moffatt, G. W. Pearsall y J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials,* Vol. Ill, *Mechanical Behavior,* p. 75. Copyright © 1964 por John Wiley & Sons, New York. Reproducción autorizada por John Wiley & Sons, New York.)

## 9.4 SISTEMAS DE DESLIZAMIENTO

sistema de deslizamiento

Las dislocaciones no se mueven con la misma facilidad sobre todos los planos cristalográficos de átomos y en todas las direcciones cristalográficas. Normalmente existe un plano preferido y, en éste, existen direcciones específicas a lo largo de las cuales ocurre el movimiento de las dislocaciones. Este plano se denomina *plano de deslizamiento* y, por consiguiente, la dirección del movimiento se denomina *dirección de deslizamiento.* Esta combinación de plano y dirección de deslizamiento se denomina sistema de deslizamiento. El sistema de deslizamiento depende de la estructura cristalina de los metales, y es tal que la distorsión atómica que acompaña al movimiento de una dislocación es mínima. Para una determinada estructura cristalina, el plano de deslizamiento es el plano que tiene la distribución más densa de átomos, es decir, el que tiene la mayor densidad atómica planar. La dirección de deslizamiento corresponde a la dirección más compacta de este plano, es decir, a la que tiene mayor densidad lineal. Las densidades atómicas superficiales y lineales se han comentado en la Sección 4.16.

Por ejemplo, al considerar la estructura cristalina FCC, cuya celda unitaria se muestra en la Figura 9.6a, se aprecia la existencia de un conjunto de planos, la familia {111}, que son todos muy compactos. En la Figura 9.66 se indica un plano del tipo (111) en la celda unitaria, que está colocado en el plano de la página, en el cual los átomos están representados como círculos y se aprecia cómo los vecinos más próximos se tocan.

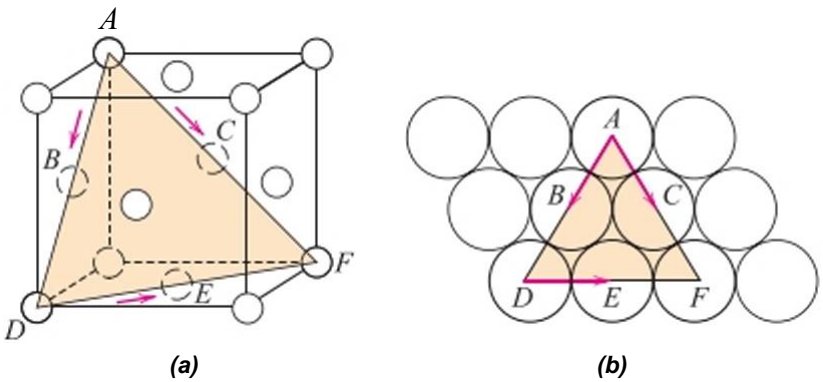



Figura 9.6 *(a)* Sistema de deslizamiento {111} (110) en una celda unitaria FCC. (6) El plano (111) del sistema *(a) y* tres direcciones de deslizamiento (110) (indicadas mediante flechas), contenidas en el plano, constituyen los sistemas de deslizamiento posibles.

Tabla 9.1
Sistemas de deslizamiento para metales con empaquetamientos cúbico centrado en las caras, cúbico centrado en el cuerpo y hexagonal compacto.

| Metales | Planos de deslizamiento | Direcciones de deslizamiento | Número de sistemas de deslizamiento |
|---|---|---|---|
| | **Cúbico centrado en las caras** | | |
| Cu, Al, Ni, Ag, Au | {ni} | (110) | 12 |
| | **Cúbico centrado en el cuerpo** | | |
| Fe-a,, W, Mo | {110} | <lll> | 12 |
| Fe-a,W | {211} | <11l> | 12 |
| Fe-a, K | {321} | (111) | 24 |
| | **Hexagonal compacto** | | |
| Cd, Zn, Mg, Ti, Be | {0001} | (1120) | 3 |
| Ti, Mg, Zr | {10T0} | (1120) | 3 |
| Ti, Mg | {10T1} | (1120) | 6 |

El deslizamiento ocurre a lo largo de las direcciones del tipo (110) sobre los planos {111}, tal como está indicado en la Figura 9.6. Por consiguiente, {111}(110) representa la combinación de plano y dirección de desplazamiento, es decir, el sistema de deslizamiento para la estructura FCC. La Figura 9.66 muestra que un determinado plano de deslizamiento puede contener más de una dirección de deslizamiento. Por lo tanto, pueden existir diferentes sistemas de deslizamiento para una determinada estructura cristalina. El número de sistemas de deslizamiento independientes representa las distintas combinaciones posibles de planos y direcciones de deslizamiento. Por ejemplo, en el caso de cristales cúbicos centrados en las caras existen 12 sistemas de deslizamiento: 4 planos {111} y 3 direcciones dentro de cada plano.

Los sistemas de deslizamiento posibles para las estructuras BCC y HCP están indicados en la Tabla 9.1. Para cada una de estas estructuras, el deslizamiento es posible en más de una familia de planos (p. ej., {110}, {211} y {321} para la estructura BCC). En el caso de metales con estas estructuras cristalinas, algunos de estos sistemas solamente funcionan a temperaturas elevadas.

Los metales con estructuras cristalinas FCC o BCC tienen un número elevado de sistemas de deslizamiento (por lo menos 12). Estos metales son bastante dúctiles debido a la extensa deformación plástica que pueden proporcionar los diversos sistemas. Por el contrario, los metales HCP tienen pocos sistemas de deslizamiento activos y son bastante frágiles.

Las Figuras 6.9,6.10 y 6.11 muestran el vector de Burgers b (definido en la Sección 6.7) de las dislocaciones de cuña, helicoidal y mixta, respectivamente. Considerando el proceso de deslizamiento, la dirección del vector de Burgers coincide con la dirección de deslizamiento de una dislocación, mientras que su magnitud es igual a la distancia de deslizamiento unitaria (o separación interatómica en esta dirección). Naturalmente, la dirección y la magnitud de b dependen de la estructura cristalina y es conveniente especificar un vector de Burgers en términos de longitud de la arista de la celda unitaria *(a) y* de los índices de las direcciones cristalográficas. Los vectores de Burgers para las estructuras cúbica centrada en las caras, cúbica centrada en el cuerpo y hexagonal compacta son los siguientes:

$$b(FCC) = y\ 010) \tag{9.1a}$$

$$b(BCC) = j(lll) \tag{9.1b}$$

$$b(HCP) = j(1120) \tag{9.1c}$$

rZ----------

*Autoevaluación 9.1* ¿Cuál de los siguientes representa un sistema de deslizamiento para una estructura cristalina cúbica simple? ¿Por que?

{100} (110)
{110} (110)
{100} (010)
{110} (111)

*(Nota:* La celda unitaria de la estructura cristalina cúbica simple se muestra en la Figura 4.2).

(Respuesta en www.rcvertc.com/microsites.callister2c).

## 9.5 DESLIZAMIENTO EN MONOCRISTALES

El estudio del proceso de deslizamiento se simplifica si se trata primero en monocristales y después se extiende, de forma adecuada, a los materiales policristalinos. Tal como se ha mencionado previamente, las dislocaciones de cuña, helicoidales y mixtas se mueven en respuesta a esfuerzos de cizalladura aplicados a lo largo de un plano de deslizamiento y en una dirección de deslizamiento. Como se ha destacado en la Sección 8.2, aun cuando el esfuerzo (o tensión) aplicado sea de tracción (o compresión) pura, existen componentes de tensión de cizalladura, con excepción de las direcciones perpendiculares o paralelas a la dirección del esfuerzo (Ecuación 8.4b). Las tensiones existentes se denominan esfuerzos de cizalladura resultantes y sus magnitudes no sólo dependen del esfuerzo aplicado, sino también de la orientación del plano y de la dirección de deslizamiento en este plano. Sea <*f*> el ángulo entre la normal al plano de deslizamiento y la dirección de la fuerza aplicada y sea A el ángulo entre la dirección de deslizamiento y la dirección del esfuerzo aplicado, tal como se indica en la Figura 9.7; a partir de aquí se puede demostrar que el esfuerzo de cizalladura resultante $i_R$ es

esfuerzo de cizallad ura resultante

El esfuerzo de cizalladura resultante depende del esfuerzo aplicado y de la orientación del esfuerzo respecto de la normal al plano de deslizamiento y a la dirección de deslizamiento

$$r_R = <\tau \cos^{\wedge} \text{eos A} \qquad (9.2)$$

donde *a* es el esfuerzo externo aplicado. En general, + A 90°, ya que el eje de tracción, la normal al plano de deslizamiento y la dirección de deslizamiento no necesariamente están en el mismo plano.

Un metal monocristalino tiene varios sistemas de deslizamiento que pueden operar. El esfuerzo de cizalladura resultante normalmente difiere para cada uno de estos sistemas

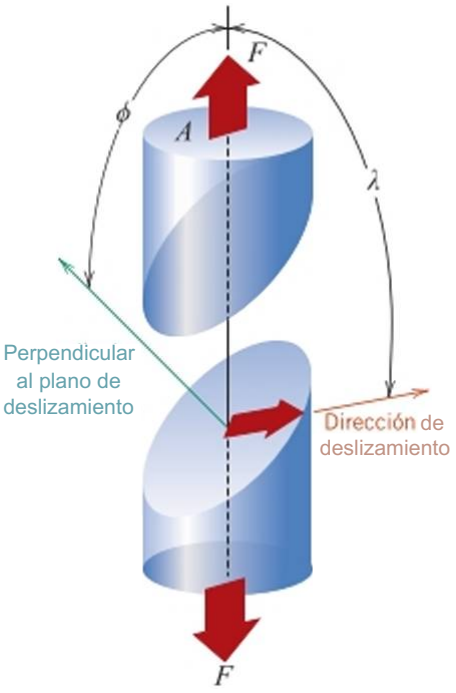



**Figura 9.7** Relaciones geométricas entre el eje de tracción, el plano de deslizamiento y la dirección de deslizamiento que se utilizan para calcular la tensión resultante de cizalla en un monocristal.

debido a la distinta orientación relativa de cada uno de ellos respecto al eje del esfuerzo (ángulos <p y x). Sin embargo, hay un sistema de deslizamiento que, generalmente, está mejor orientado, es decir, que tiene el máximo esfuerzo de cizalladura resultante, $T_R$ (máx):

$$T/tOnáx) = o\text{-} (eos </> eos A)_{máx} \quad (9.3)$$

esfuerzo de cizalladura resultante crítico

En respuesta a un esfuerzo de tracción o compresión, el deslizamiento en un monocristal se inicia, en un sistema orientado de la forma más favorable, cuando el esfuerzo de cizalladura resultante alcanza un valor crítico, denominado esfuerzo de cizalladura resultante crítico $r_{CRS}$; este valor representa la cizalladura mínima que se necesita para iniciar el deslizamiento y es una propiedad del material que determina cuando se inicia la deformación plástica. El monocristal se deforma plásticamente, o cede, cuando $r_R$ (máx) = $t_{crss}$ y la magnitud del esfuerzo aplicado requerido para iniciar la fluencia (el límite elástico $o\text{-}_y$) es

El límite elástico de un monocristal depende del esfuerzo resultante crítico y de la orientación del sistema de deslizamiento más favorablemente orientado

$$\frac{R'rss}{(eos\ COS/l)_{máx}} \quad (9.4)$$

El esfuerzo mínimo necesario para que se inicie la fluencia se da cuando el monocristal está orientado de manera que (/> = A = 45° en estas condiciones,

$$®\cdot y \sim 2r_{crss} \quad (9.5)$$

En una probeta monocristal i na sometida a tracción, la deformación se producirá, como se indica en la Figura 9.8, donde tenga lugar el deslizamiento, a lo largo de un número de planos y direcciones equivalentes y que son los sistemas más favorables orientados en diferentes posiciones a lo largo de la longitud de la probeta. Esta deformación por deslizamiento genera pequeños escalones en la superficie del monocristal, paralelos entre ellos, que dan la vuelta alrededor de la probeta, tal como se indica en la Figura 9.8. Cada escalón es el resultado del movimiento de un gran número de dislocaciones a lo largo del mismo plano de deslizamiento. Sobre la superficie de una probeta monocristalina pulida, estos escalones se ven como lincas y se denominan *lineas de deslizamiento.* En la Figura 9.9 se muestra un monocristal de zinc que ha sido deformado plásticamente hasta el punto que estas líneas son perceptibles.

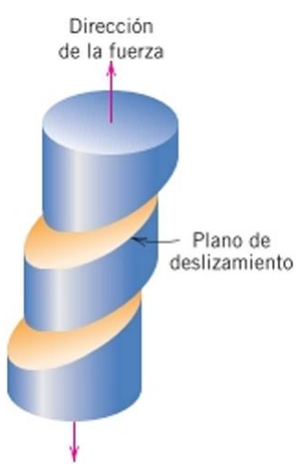



Figura 9.8
Deslizamiento macroscópico en un monocristal.

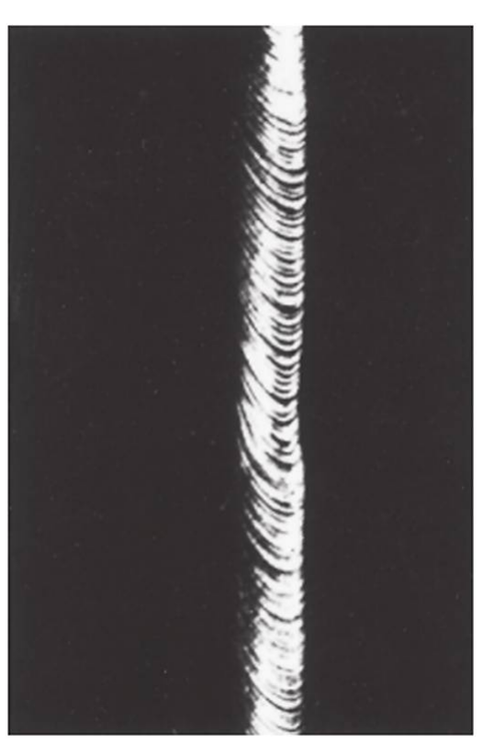


Figura 9.9 Deslizamiento en un monocristal de zinc. (De C. F. Elam, *The Distortion of Metal Crystals,* Oxford University Press, London, 1935).

A medida que el cristal se deforma, tanto el número de lineas de deslizamiento como la altura del escalón aumentan. En el caso de los metales FCC y BCC, el deslizamiento puede empezar en un segundo sistema de deslizamiento, que será el siguiente en estar mejor orientado con respecto al eje del esfuerzo aplicado. Además, para cristales HCP, que tienen pocos sistemas de deslizamiento, si el sistema de deslizamiento orientado de forma más favorable es aquel en que el esfuerzo es paralelo al plano de deslizamiento (A = 90°) o perpendicular a la dirección de deslizamiento = 90°), el esfuerzo de cizalladura resultante será cero. En estas orientaciones extremas, normalmente el cristal se rompe antes de deformarse plásticamente.

*Tf----------*

*Autoevaluación 9.2* Explicar la diferencia entre esfuerzo de cizalladura resultante crítico y esfuerzo de cizalladura resultante.

(Respuesta en www.reveite.com/microsites/callister2e).

## PROBLEMA RESUELTO 9.1

### Cálculos del esfuerzo inicial y final para el inicio de deformación por cizallamiento

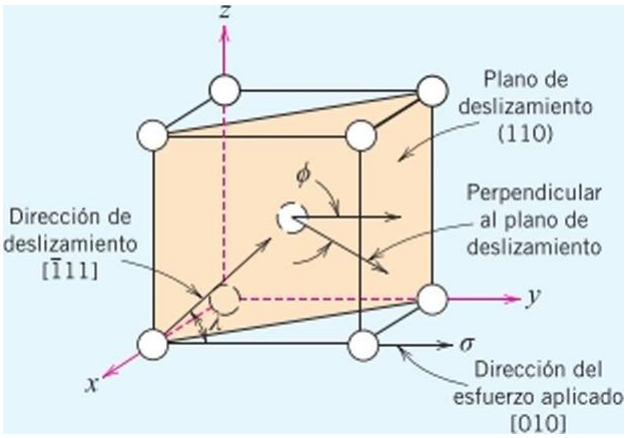
Si se considera un monocristal BCC de hierro, orientado de tal manera que se aplica una tracción a lo largo de la dirección [010].

(a) Calcular el esfuerzo de cizalla resultante sobre el plano (110) y en la dirección [Til] cuando se aplica un esfuerzo de tracción de 52 MPa.

(b) Si el deslizamiento tiene lugar en el plano (110) y en la dirección [Ti 1], y el esfuerzo de cizalla resultante critico es de 30 MPa, calcular la magnitud del esfuerzo aplicado necesario para iniciar la deformación plástica.

***Solución***

(a) En el diagrama adjunto se muestra una celda unitaria BCC con el plano y la dirección de deslizamiento, así como la dirección del esfuerzo aplicado. Para resolver este problema se ha de utilizar la Ecuación 9.2. Sin embargo, en primer lugar es necesario determinar los valores de (/> y z, donde *ó* es el ángulo entre la normal al plano (110) (es decir, la dirección [110]) y la dirección [010], y A es el ángulo entre las direcciones [Til] y [010]. En general, en celdas unitarias cúbicas, el ángulo *f)* entre las direcciones I y 2, representadas por [«ivpvj y [$M_2$ᵛ2ᴹ'$_2$], respectivamente, viene determinado por:




$$0 = \text{eos} \quad \frac{\text{Wjl/2} + \text{ᵛ|ᵛ2} + \text{W|W}_2}{\text{-V (i/¡ + vf + W!)(M}_2 + \text{ᵛ2} +} \qquad (9\text{-}6)$$

Para determinar el valor de se considera [u! v! w!] = [110] y [1/2^2] = [010], de modo que

$$\text{Ó} = \text{eos} \quad \frac{(\text{D}(0) + (1)0) + (0(0)}{\blacksquare\ [(1)^2 + (\text{I})^2 + (\text{O})^2]\ [(\text{O})^2 + (\text{l})^2 + (\text{O})^2].}$$

= eos 45 = ' 1-=-
\<2/

Sin embargo, para 2 se toma |M!t'!w!] = [ 1111 y ($w_2$ᵛ2ᵛᵛ2] = 1^10], y

$$2 = \text{eos}^{1} \frac{(-1)(0) + (1)(1) + (1)(0)}{J[(^{-}D^2 + (I)^2 + (I)^2][(0)^2 + (I)^2 + (O)^2]}.$$

$$= \text{eos}^{1} \quad / \quad = 54{,}7^{\text{fO}}$$

Así, según la Ecuación 9.2,

$$T_R = <7 \text{ COSICOSA} = (52 \text{ MPa})(\cos 45°)(\cos 54{,}7°)$$

$$= (^{52\text{MPa}}>\text{UAv3}$$

$$= 21{,}3 \text{ MPa}$$

(h) El limite elástico rr, puede calcularse a partir de la Ecuación 9.4, mientras que </> *y* /. tienen el mismo valor que en el apartado (a), de modo que

$$\text{rr}_r \quad \frac{30 \text{ MPa}}{(\text{eos } 45°)(\cos 54{,}7°)} = 73\ 4 \text{ MPa}$$

## 9.6 DEFORMACIÓN PLÁSTICA DE MATERIALES POLICRISTALINOS

La deformación y el deslizamiento en los materiales policristalinos son algo más complejos. Debido a las orientaciones cristalográficas al azar de los numerosos granos o cristales, la dirección de deslizamiento varía de un grano al otro. En cada grano, el movimiento de las dislocaciones se realiza en el sistema de deslizamiento que está orientado de forma más favorable, como se ha definido anteriormente. Esto se pone de manifiesto en la micrografía de una probeta policristalina de cobre, después de ser deformada plásticamente (Figura 9.10), y cuya superficie había sido pulida antes de la deformación. Las líneas de deslizamiento[1] son visibles y se aprecian dos sistemas de deslizamiento que operan en la mayoría de los granos, lo que se pone en evidencia por los dos conjuntos de lincas que se cruzan. Además, la variación en la orientación de los granos viene indicada por la diferencia en la dirección de las líneas de deslizamiento de algunos granos.

La deformación plástica masiva de una probeta policristalina corresponde a una distorsión comparable a la de los granos individuales por deslizamiento. Durante la deformación, la integridad mecánica y la coherencia se mantienen a lo largo de los límites de grano, que no se separan ni se abren. Por consiguiente, cada grano individual está parcialmente constreñido debido a la presencia de los granos vecinos. En la Figura 9.11 se observa cómo se distorsionan los granos debido a la deformación plástica: antes de la deformación, los granos son *equiaxiales* y tienen dimensiones similares en todas las direcciones; tras una deformación determinada, los granos se alargan en la dirección de estiramiento de la probeta.

[1]Estas líneas de deslizamiento son rebordes microscópicos producidos por dislocaciones (Figura 9.1c) que han salido de un grano y se aprecian como líneas durante la observación microscópica. Son análogas a los escalones superficiales de los monocristales deformados (Figuras 9.8 y 9.9).

Figura 9.10 Lincas de deslizamiento en la superficie de una probeta monocristalina de cobre pulida previamente a la deformación, x 173. (Micrografía cortesía de C. Brady, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD).

Los metales policristalinos tienen mayor resistencia que los monocristalcs correspondientes, lo que significa que es mayor el esfuerzo necesario para iniciar el deslizamiento, así como el correspondiente límite elástico. En gran medida esto se debe al constreñimiento geométrico impuesto sobre los granos durante la deformación. Así, aunque un grano pueda estar favorablemente orientado para iniciar el deslizamiento con el esfuerzo aplicado, no puede deformarse antes de que el grano adyacente, y orientado de manera menos favorable, sea también capaz de presentar deslizamiento, de aquí que se requiera aplicar un esfuerzo mayor.

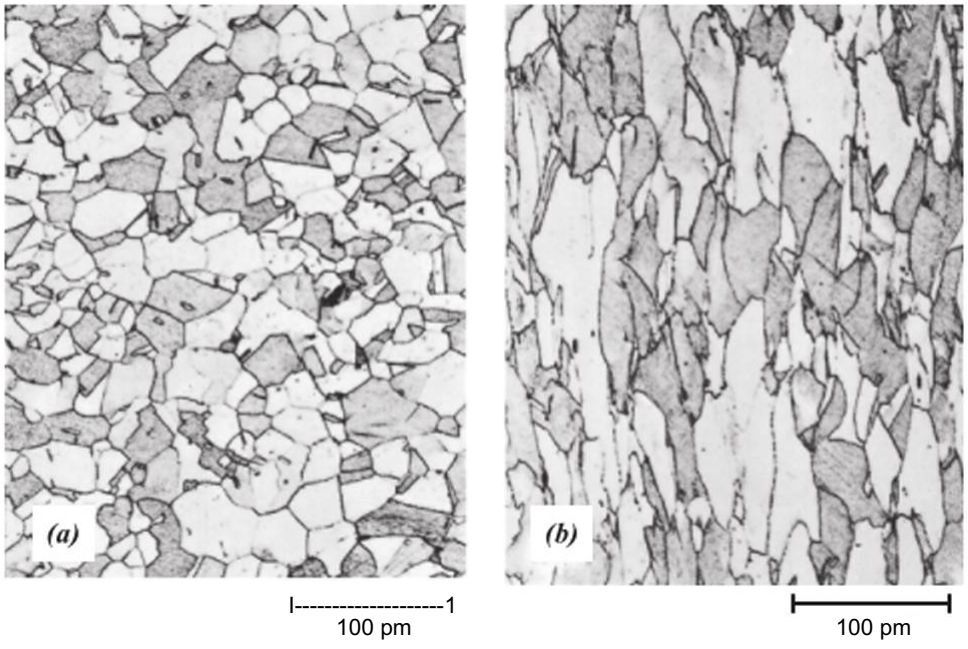



Figura 9.11 Alteración de la estructura de los granos de un metal policristalino como resultado de la deformación plástica, (a) Antes de la deformación los granos son equiaxiales. *(b)* La deformación ha generado granos alargados. x 170. (De W. G. Moïïatt, G. W. Pearsall y J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials,* Vol. I, *Structure,* p. 140. Copyright © 1964 por John Wiley & Sons,New York. Reproducción autorizada por John Wiley & Sons, New York).

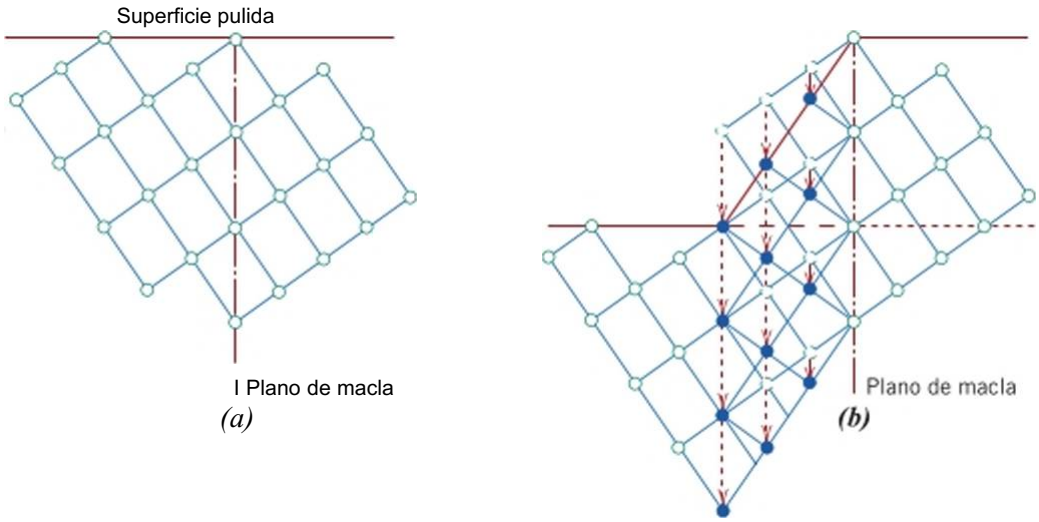



Figura 9.12 Diagrama esquemático que muestra cómo se produce el maclado debido a la acción de una tensión de cizalla aplicada r. En *(b)* los círculos vacíos representan átomos que no cambian de posición, mientras que los círculos discontinuos y los círculos llenos representan posiciones originales y finales, respectivamente. (De G. E. Dieter. *Mechanical Metallurgy,* 3ª edición. Copyright © 1986 por McGraw-Hill Book Company, New York. Reproducción autorizada por McGraw-Hill Book Company).

## 9.7 DEFORMACIÓN POR MACLADO

Además del deslizamiento, la deformación plástica en algunos materiales metálicos puede ocurrir por formación de maclas, o por *maclado.* El concepto de macla se ha introducido en la Sección 6.8. En este caso, una fuerza de cizalladura puede producir desplazamientos atómicos de tal manera que, en un lado de un plano (plano de maclado) los átomos están situados como si fueran las imágenes especulares de los átomos del otro lado. La forma en que esto es posible se muestra en la Figura 9.12, donde los círculos vacíos representan los átomos que no se han movido y los círculos discontinuos y rellenos representan las posiciones iniciales y finales, respectivamente, de los átomos dentro de la región maclada. En la figura se aprecia que la magnitud del desplazamiento, dentro de la región maclada (indicada por una flecha), es proporcional a la distancia al plano de maclado. Además, el maclado ocurre en planos cristalográficos bien definidos y en una dirección determinada. Así, por ejemplo, para los metales BCC, el plano y la dirección de maclado son (112) y [111], respectivamente.

Para un monocristal sometido a un esfuerzo de cizalladura r, las deformaciones por deslizamiento y por maclado se comparan en la Figura 9.13. Los escalones en la superficie, causados por el deslizamiento, cuya formación se ha descrito en la Sección 9.5, se muestran en la Figura 9.13a. En el maclado, la deformación de cizalladura es homogénea (Figura 9.13/?). Estos procesos difieren, uno del otro, en varios aspectos. En primer lugar, en el deslizamiento, la orientación cristalográfica, por encima y por debajo del plano de deslizamiento, es la misma antes y después de la deformación, mientras que en el maclado se produce una reorientación a través del plano de maclado. Además, la magnitud del deslizamiento es un múltiplo de la distancia entre átomos, mientras que el desplazamiento atómico en el maclado es menor que la separación interatómica.

El maclado se produce en metales que tienen estructuras cristalinas BCC y HCP, a temperaturas bajas y para altas velocidades de aplicación de la carga (impacto), en cuyas condiciones el proceso de deslizamiento se ve restringido, ya que existen pocos sistemas de deslizamiento que puedan operar. La cantidad global de deformación plástica causada por maclado normalmente es pequeña con respecto a la que resulta del deslizamiento. Sin embargo, la importancia real del maclado reside en las reorientaciones cristalográficas, en tanto que el maclado puede colocar nuevos sistemas de deslizamiento en orientaciones favorables con respecto al eje de tracción de tal manera que se facilita el proceso de deslizamiento.

**Figura 9.13** Deformación en un monocristal sometido a un esfuerzo de cizalla, *(a)* por desliza miento y (Z>) por maclado.

# Mecanismos de endurecimiento en los metales

En el desarrollo de la ingeniería metalúrgica y de materiales se suele solicitar el diseño de aleaciones con alta resistencia pero también con cierta ductilidad y tenacidad, ya que, normalmente, se sacrifica la ductilidad al endurecer una aleación. Varias técnicas de refuerzo se hallan a disposición de esta ingeniería y, frecuentemente, la selección de la aleación depende de la capacidad de un material para ser elaborado a medida, es decir, con las características mecánicas exigidas para una determinada aplicación.

Para entender los mecanismos de refuerzo es importante conocer la relación entre el movimiento de las dislocaciones y el comportamiento mecánico de los metales. Dado que la deformación plástica macroscópica corresponde al movimiento de un gran número de dislocaciones, *la capacidad de un metal para deformarse plásticamente depende de la capacidad de las dislocaciones para moverse.* Puesto que la dureza y la resistencia (tanto a la deformación plástica como a la tracción) están relacionadas con la facilidad con la que puede ocurrir la deformación plástica, la resistencia mecánica aumenta, reduciendo la movilidad de las dislocaciones. Por el contrario, cuanto menos constreñido esté el movimiento de las dislocaciones, mayor será la facilidad con que un metal podrá deformarse y será más blando y menos resistente. Todos los mecanismos de endurecimiento se basan en este simple principio: *la restricción y el impedimento del movimiento de las dislocaciones convierte el material en más duro y resistente.*

Este estudio está limitado a los mecanismos de endurecimiento para metales con una sola fase, sea por reducción del tamaño de grano, por aleación por solución sólida o por endurecimiento por deformación. La deformación y el endurecimiento de aleaciones con varias fases son más complicados y se requieren conceptos todavía no comentados. En el Capítulo 12 y en la Sección 17.7 se tratan técnicas empleadas para endurecer aleaciones polifásicas.

## 9.8 ENDURECIMIENTO POR REDUCCIÓN DEL TAMAÑO DE GRANO

El tamaño, o el diámetro medio, de los granos de un metal policristalino afecta a las propiedades mecánicas. En general, los granos contiguos tienen diferentes orientaciones cristalográficas y, por supuesto, un límite de grano común, como se indica en la Figura 9.14. Durante la deformación plástica, el deslizamiento o movimiento de las dislocaciones se produce a través de este límite de grano común, es decir, desde el grano A al grano B, como se aprecia en la Figura 9.14. El límite de grano actúa como una barrera al movimiento de las dislocaciones por dos razones:

1. Puesto que los dos granos tienen orientaciones distintas, una dislocación que atraviese el borde de grano desde el grano B tendría que cambiar la dirección de su movimiento. Esto se hace más difícil a medida que aumenta la diferencia en orientación.
2. El desorden atómico dentro del límite de grano producirá una discontinuidad en los planos de deslizamiento de un grano a otro.

Debe mencionarse que, para límites de grano de ángulo grande, puede ocurrir que las dislocaciones no atraviesen los límites de grano durante la deformación. En este caso, las

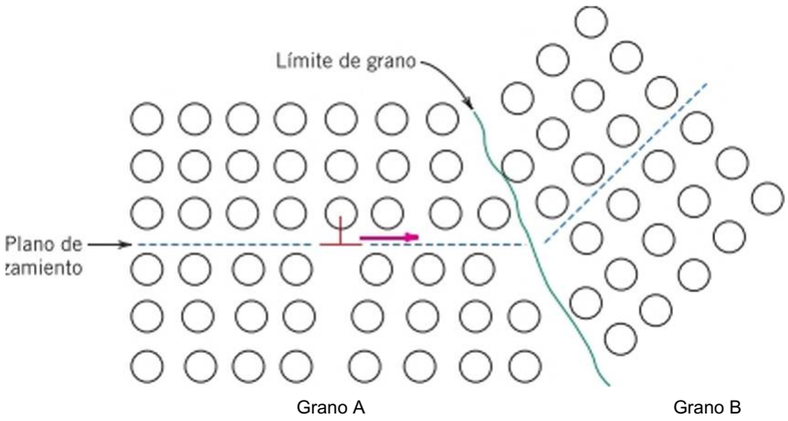



**Figura 9.14** Movimiento de una disloca ción a través de un límite de grano, mostrando cómo el limite de grano actúa de barrera a la continuidad del deslizamiento. Los planos de deslizamiento son discontinuos y cambian de dirección al cruzar el limite de grano. (Adaptación de L. H. Van Vlack, *A Textbook of Materials Technology,* Addison-Wcslcy Publishing Co.. 1973. Reproducción autorizada por Lawrence H. Van Vlack).

dislocaciones tienden a "acumularse" en los límites de grano y esta acumulación introduce una concentración de tensión en los planos de deslizamiento de un grano, con lo que se generan nuevas dislocaciones en granos contiguos.

Un material con grano fino (cristales pequeños) es más duro y resistente que uno que tiene granos grandes, porque tiene un área total de límite de grano mayor para impedir el movimiento de las dislocaciones. En muchos materiales, el límite elástico rr, varía con el tamaño de grano según la siguiente relación:

Ecuación Hall-Petch: relación entre el tamaño de grano y el limite elástico

$$a_y = <z_0 + i/9.7) \qquad 2\text{-}1\text{,})$$

En esta expresión, llamada *ecuación de Hall-Petch, d* es el valor del diámetro medio del grano y y Á-( son constantes que dependen del material. La Ecuación 9.7 no es válida para materiales policristalinos tanto con granos muy grandes como con granos extremadamente pequeños. La Figura 9.15 muestra la relación entre del límite elástico con el tamaño de grano para un latón. El tamaño de grano se puede regular mediante la velocidad de solidificación de la fase líquida y también por deformación plástica seguida de un tratamiento térmico adecuado, tal como se estudia en la Sección 9.13.

También es preciso mencionar que la reducción del tamaño de grano no sólo incrementa la resistencia, sino también la tenacidad en muchas aleaciones.

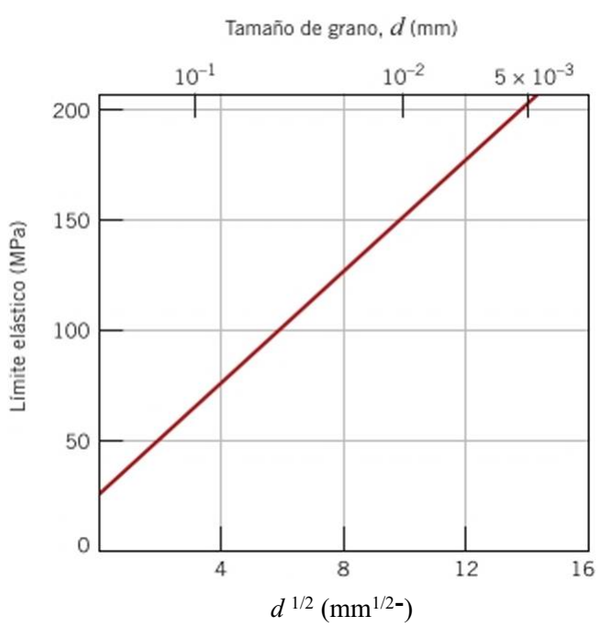



**Figura 9.15** Influencia del tamaño de grano en el límite elástico de un latón 70 Cu-30 Zn. Nótese que el diámetro del grano aumenta de derecha a izquierda en una escala no lineal. (Adaptación de H. Suzuki, "The Relation between the Structure and Mechanical Properties of Metals", Vol. II, *National Laboratory, Symposium nº* 15. 1963. p. 524.)

Los límites de grano de ángulo pequeño (Sección 6.8) apenas interrieren en el proceso de deslizamiento debido al pequeño desalineamiento cristalográfico a través del límite de grano. Por otro lado, los límites de macla (Sección 6.8) bloquean de forma efectiva el deslizamiento y aumentan la resistencia del material. Los límites entre dos fases diferentes también impiden el movimiento de las dislocaciones. Los tamaños y las formas de las fases constituyentes afectan de forma significativa a las propiedades mecánicas de las aleaciones polifásicas, tal como se verá en las Secciones 12.7, 12.8 y 16.1.

## 9.9 ENDURECIMIENTO POR SOLUCIÓN SÓLIDA

Otra técnica para reforzar y endurecer metales es mediante aleación con átomos de impurezas que forman soluciones sólidas sustitucionales o intersticiales, de ahí que el mecanismo endurecimiento por solución sólida se denomine endurecimiento por solución sólida. Los metales muy puros son casi siempre más blandos y menos resistentes que las aleaciones formadas a partir del mismo metal base. El aumento de la concentración de átomos de impurezas produce un incremento de la resistencia a la tracción y del límite clástico, tal como se indica en las Figuras 9.16¿/ y 9.16/? para el níquel y el cobre, respectivamente, y la relación entre la ductilidad del níquel y la concentración de soluto se representa en la Figura 9.16c.

Las aleaciones son más resistentes que los metales puros debido a que los átomos de impurezas en disolución (soluto) producen una deformación de la red que afecta a los átomos vecinos del metal base (disolvente o solvente), como resultado de las interacciones entre dislocaciones y átomos de impurezas, de modo que se dificulta el movimiento de las

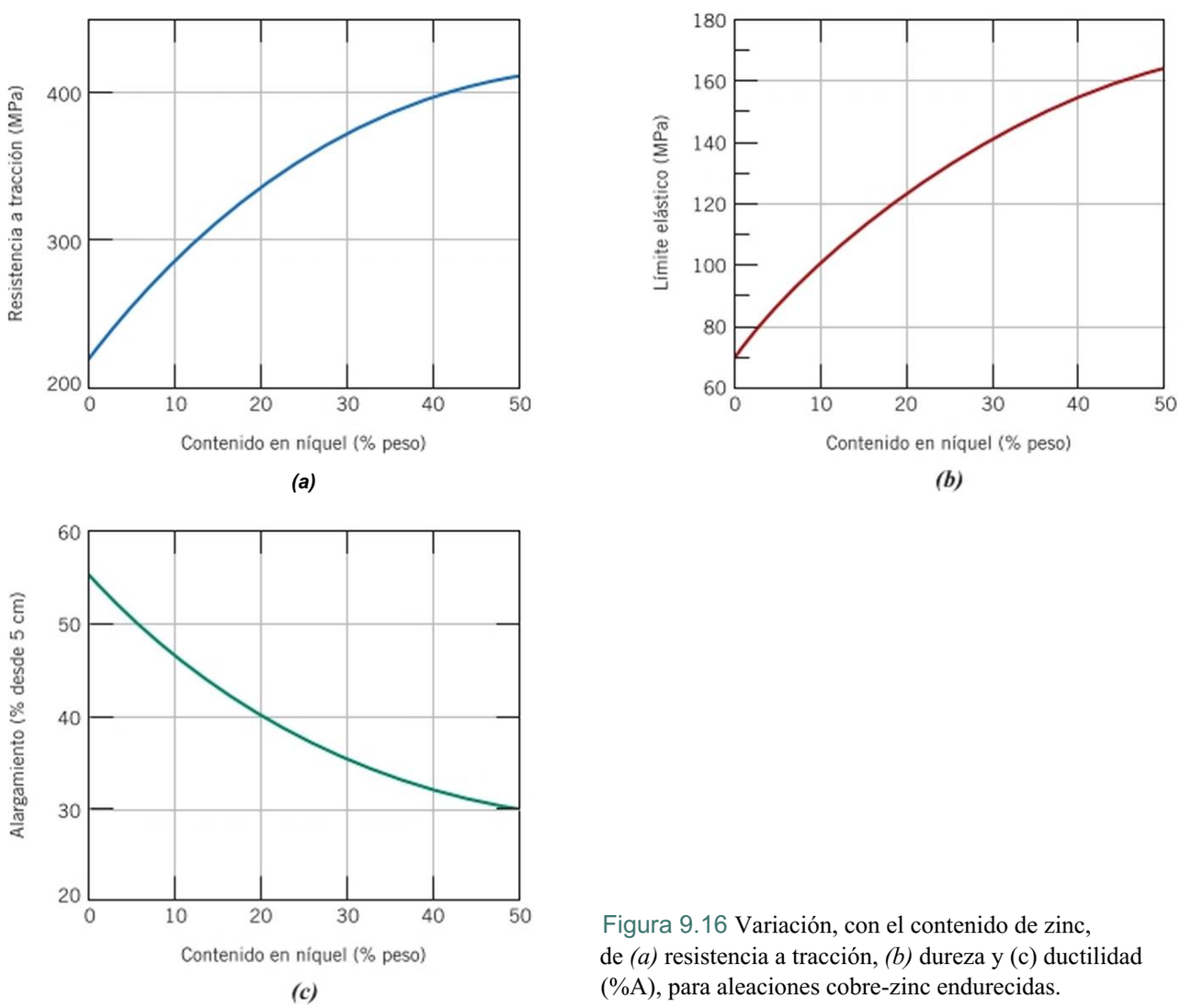



Figura 9.16 Variación, con el contenido de zinc, de *(a)* resistencia a tracción, *(b)* dureza y (c) ductilidad (%A), para aleaciones cobre-zinc endurecidas.

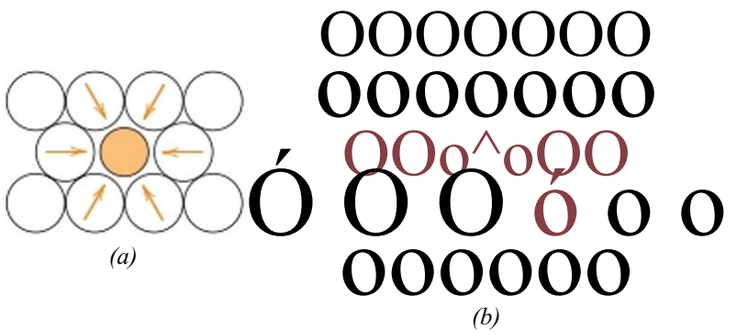



Figura 9.17 *(a)* Representación de las deformaciones de tracción inducidas sobre los átomos del disolvente y causadas por un átomo sustitucional de impureza de menor tamaño, *(b)* Posible localización de átomos de impurezas, de tamaño inferior al del átomo de disolvente, en una dislocación de cuña, de manera que hay una cancelación parcial de las deformaciones en la red debida a las interacciones entre la impureza y la dislocación.

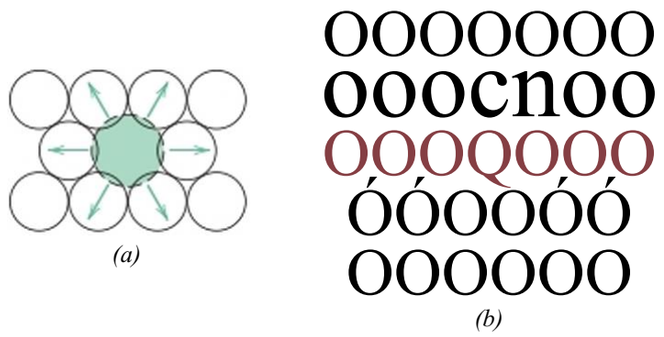



Figura 9.18 *(a)* Representación de las deformaciones de compresión inducidas sobre los átomos del disolvente y causadas por un átomo sustitucional de impureza de mayor tamaño. (6) Posible localización de átomos de impurezas, de tamaño superior al del átomo de disolvente, en una dislocación de cuña, de manera que hay una cancelación parcial de las deformaciones en la red debida a las interacciones entre la impureza y la dislocación.

dislocaciones. Así, por ejemplo, una impureza de menor tamaño que el átomo del cristal, al cual sustituye, genera tensiones de tracción sobre la red del entorno, tal como se ilustra en la Figura 9.17¿z. Por el contrario, un átomo sustitucional mayor impone tensiones de compresión en su vecindad (Figura 9.18a). Estos átomos de soluto tienden a segregarse alrededor de las dislocaciones de tal manera que se reduzca la energía de deformación total, es decir, para eliminar parte de la energía almacenada en la red alrededor de una dislocación. Para que esto ocurra, una impureza menor que el átomo de disolvente se localiza donde la deformación de tracción anula parte de la deformación de compresión de la dislocación. En el caso de la dislocación de cuña de la Figura 9.186, esta posición sería la adyacente a la línea de la dislocación y por encima del plano de deslizamiento. Un átomo de impureza mayor que el disolvente se sitúa tal y como se indica en la Figura 9.186.

La resistencia al deslizamiento es mayor cuando hay átomos de impurezas porque la deformación total de la red debe aumentar si una dislocación se separa de ellas. Además, las mismas interacciones de la red (Figuras 9.17 y 9.18) se producen entre los átomos de impurezas y las dislocaciones que están en movimiento durante la deformación plástica. Por tanto, se necesita aplicar mayor esfuerzo para, iniciar primero y continuar después, la deformación plástica de las aleaciones que son soluciones sólidas, al contrario de lo que ocurre en los metales puros. Esto se pone de manifiesto por el aumento de la resistencia y de la dureza.

## 9.10 ENDURECIMIENTO POR DEFORMACIÓN

endurecimiento por deformación

trabajo en frío

El endurecimiento por deformación es un fenómeno por el cual un metal dúctil se hace más duro y resistente a medida que se deforma plásticamente. A veces también se denomina acritud (metal agrio) o bien endurecimiento por trabajo en frío, debido a que la temperatura a la cual se produce es "fría" en relación con la temperatura de fusión del metal. La mayoría de los metales endurecen por deformación a temperatura ambiente.

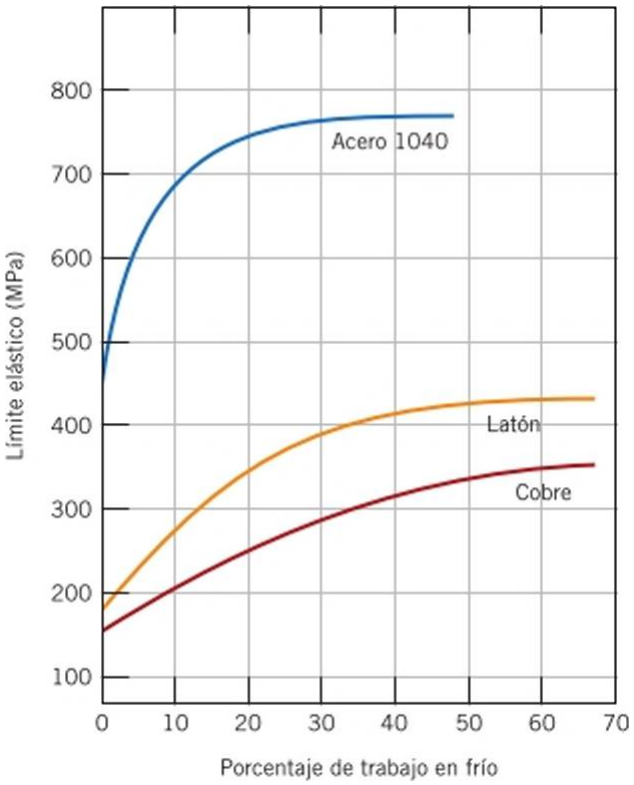
El porcentaje de trabajo en frío depende de las áreas de las secciones transversales original y deformada.

A veces el grado de deformación plástica se expresa como el *porcentaje de trabajo en frío* (%CW) y se define como:

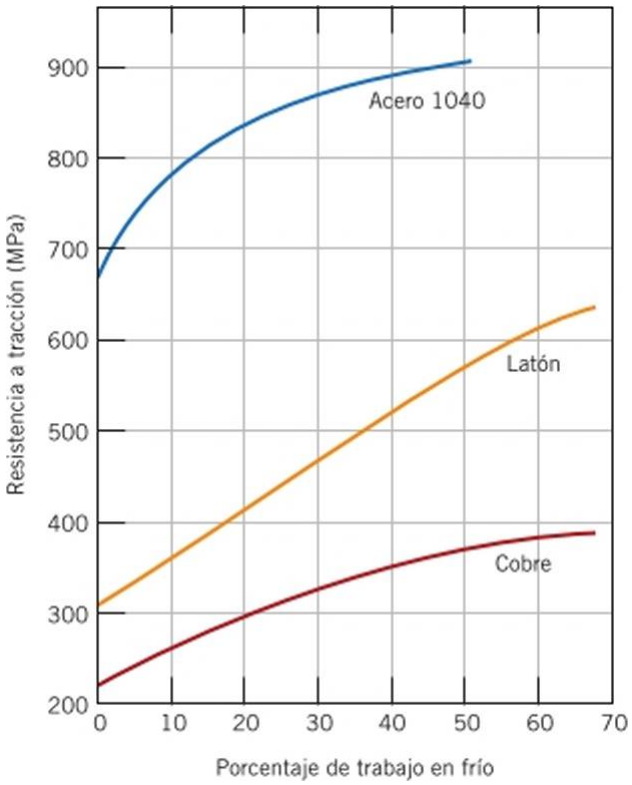
$$\%CW =$$

donde $J_o$ es el área original de la sección que experimenta la deformación y $A_{(l}$ es el área después de la deformación.

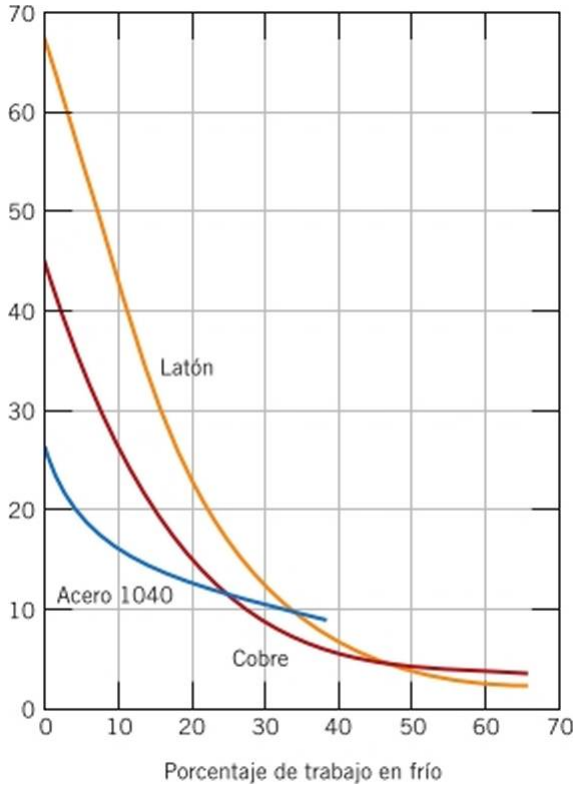
Las Figuras 9.19a y 9.196 muestran cómo el límite elástico y la resistencia a tracción de acero, latón y cobre aumentan al aumentar el trabajo en frío. El precio a pagar por este




*(a)*




*(b)*




*(0*

Figura 9.19 Incremento de (a) limite elástico. (/>) resistencia a tracción y (c) disminución de la ductilidad (%A) para acero 1040. latón y cobre, con el porcentaje del trabajo en frío. (Adaptación de *Metals Handbook'. Properties and Selection: Iron, and Steel,* Vol. 1,9ª edición, B. Bardes (editor), 1979; y *Metals Handbook: Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Pure Metals,* Vol. 2, 9° edición. H. Baker (editor), 1979. Reproducción autorizada por/ISA'/ *International,* Materials Park, OH).

aumento de la dureza y de la resistencia es la ductilidad del metal. Esto se muestra en la Figura 9.19c, en la que la ductilidad, expresada como porcentaje de alargamiento, disminuye al aumentar el porcentaje de trabajo en frío para las tres aleaciones. La influencia del trabajo en frío sobre el diagrama tensión-deformación del acero se ilustra en la Figura 9.20, para 0 %CW, 4 %CW y 24 %CW.

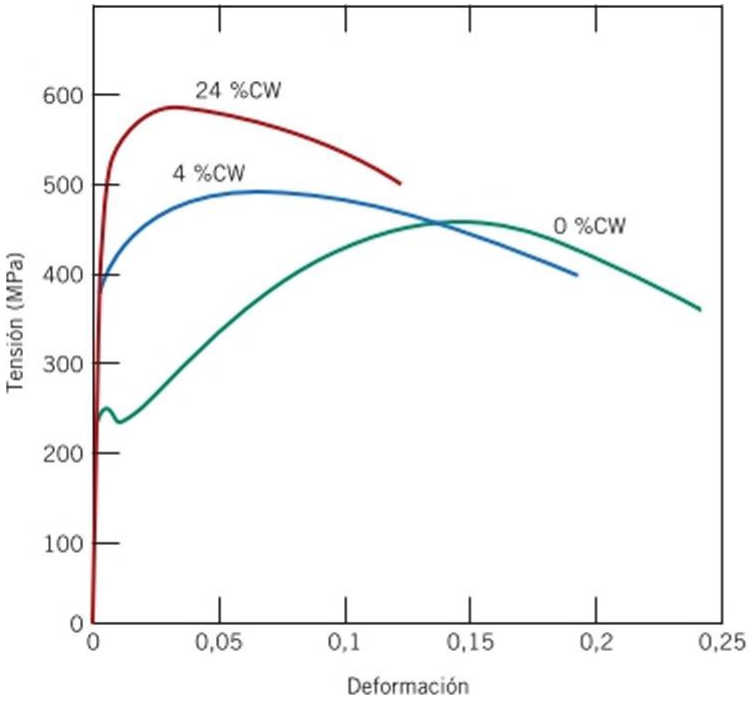



**Figura 9.20** Influencia del trabajo en frío en la curva tensión-deformación para un acero bajo en carbono. Las gráficas corresponden a aceros con 0 %CW, 4 %CW y 24 %CW.

El endurecimiento por deformación se muestra en el diagrama tensión-deformación presentado en el capítulo anterior (Figura 8.17). Inicialmcntc, el metal con un limite clástico n-, se deforma plásticamente hasta el punto *D.* Cuando se retira el esfuerzo y se vuelve a aplicar, el material presenta un nuevo límite elástico. <7$_r$, mayor que a$_{r''}$.

El fenómeno de endurecimiento por deformación se explica a partir de las interacciones entre las zonas tensionadas de las dislocaciones, análogamente a lo discutido en la Sección 9.3. La densidad de dislocaciones en un metal aumenta con la deformación, o trabajo en frío, debido a la multiplicación de las dislocaciones o a la formación de nuevas, como ya se ha mencionado. En consecuencia, la distancia media entre dislocaciones disminuye y las dislocaciones se posicionan mucho más juntas. Las interacciones dislocación-dislocación, en promedio, son repulsivas y el resultado neto es que el movimiento de una dislocación se ve limitado por la presencia de otras dislocaciones. A medida que aumenta la densidad de dislocaciones, se incrementa la resistencia al movimiento de éstas debido a las otras dislocaciones y, por tanto, el esfuerzo necesario para deformar un metal aumenta con la acritud.

El endurecimiento por deformación a menudo se utiliza en la práctica para aumentar las propiedades mecánicas de los metales en los procesos de conformado. El efecto del endurecimiento por deformación se elimina por tratamiento térmico, como se comenta en la Sección 17.5.

El parámetro /?, que aparece en la Ecuación 8.19 y que relaciona el esfuerzo real y la deformación real, se denomina *exponente de endurecimiento por deformación* y es una medida de la capacidad de un metal para endurecer durante el proceso de deformación. Cuanto más elevado es el valor de w, tanto mayor endurecimiento se experimenta para una deformación plástica determinada.

*Autoevaluación 9.3* Al realizar mediciones de dureza, ¿es correcto realizar una indentación muy cerca de otra indcntación preexistente? ¿Por qué?

(Respuesta en www.reverte.com microsites callister2e).

*Autoevaluación 9.4* ¿Se puede esperar que un material cerámico cristalino endurezca por deformación a temperatura ambiente? ¿Por qué sí o por qué no?

(Respuesta en www.reverte.com/microsites callister2e).

### PROBLEMA RESUELTO 9.2

#### Determinaciones de la resistencia a la tracción y de la ductilidad del cobre trabajado en frío

Calcular la resistencia a la tracción y la ductilidad (%A) de una barra cilindrica de cobre si ha sido trabajada en frío de tal manera que el diámetro se ha reducido desde 15,2 mm hasta 12,2 mm.

*Solución*

Primero es necesario calcular el porcentaje de trabajo en frío que resulta de la deformación indicada, para lo cual se utiliza la Ecuación 9.8

$$\%CW = \frac{\left(\frac{Z15{,}2\text{mm}\backslash}{\backslash\ 2\ /}\right)^2 - \left(\frac{Z12{,}2\text{mm}V}{\backslash\ 2\ /}\right)^2}{\left(\frac{/\ 15{,}2\text{ mm}\ V}{^{1}2\ r}\right)^2} \times 100 = 35{,}6\%$$

La resistencia a la tracción, que se obtiene directamente de la curva de cobre en la Figura 9.19/;, es de 340 MPa. En la Figura 9.19c para 36% de trabajo en frío se corresponde una ductilidad aproximada del 7%.

En resumen, se han comentado los tres mecanismos que pueden considerarse para aumentar la resistencia y la dureza en aleaciones metálicas monofásicas: endurecimiento por reducción de tamaño de grano, endurecimiento por solución sólida y endurecimiento por deformación. Por supuesto, se pueden combinar; así, por ejemplo, una aleación endurecida por solución sólida también se puede endurecer por deformación.

Es preciso señalar también que los efectos de endurecimiento debidos a la reducción de tamaño de grano y los de endurecimiento por deformación se pueden eliminar, o al menos reducir, mediante tratamientos térmicos a temperaturas elevadas (Secciones 9.12 y 9.13). Por el contrario, el endurecimiento por solución sólida no se ve afectado por el tratamiento térmico.

Como se verá en los Capítulos 12 y 17, se pueden considerar otras técnicas, distintas de las que se acaban de comentar, para mejorar las propiedades mecánicas de algunas aleaciones metálicas multifásicas. En estas aleaciones, las modificaciones de sus propiedades son el resultado de las transformaciones de fase inducidas por tratamientos térmicos diseñados específicamente.

# Recocido de recuperación, recristalización y crecimiento de grano

Tal como se ha indicado en las secciones precedentes de este capítulo, la deformación plástica de una probeta metálica policristalina a temperaturas bajas respecto a su temperatura absoluta de fusión, produce cambios en la microestructura y en las propiedades. Algunos de ellos son (1) cambio en la forma y tamaño de grano (Sección 9.6), (2) endurecimiento por deformación (Sección 9.10) y (3) incremento en la densidad de dislocaciones (Sección 9.3). Una parte de la energía consumida en la deformación se almacena en el metal como energía de deformación, asociada con las zonas sometidas a tracción, compresión y cizalladura alrededor de las dislocaciones creadas (Sección 9.3). Además, otras propiedades como la conductividad eléctrica (Sección 19.8) y la resistencia a la corrosión se ven modificadas a consecuencia de la deformación plástica.

Estas propiedades y estructuras recuperan sus valores anteriores a la deformación en frío mediante un tratamiento térmico adecuado (denominado *tratamiento de recocido).* Tales fenómenos de recuperación son el resultado de dos procesos que se producen a temperaturas elevadas: *recuperación* y *recristalización,* después de los cuales tiene lugar el *crecimiento de grano.*

## 9.11 RECUPERACIÓN (RECOCIDO DE RECUPERACIÓN)

recuperación

Durante la recuperación, una parte de la energía interna almacenada como energía de deformación se libera debido al movimiento de dislocaciones (en ausencia de un esfuerzo

exterior aplicado). Esto ocurre como resultado del aumento de la difusión atómica a temperatura elevada. También se produce alguna reducción en el número de dislocaciones y las configuraciones de dislocaciones (similares a las mostradas en la Figura 6.11) tienden a adoptar bajas energías de deformación. Además, las propiedades físicas, tales como la conductividad eléctrica y la conductividad térmica, se recuperan hasta valores similares a los correspondientes a estados previos a la deformación.

## 9.12 RECRISTALIZACIÓN

**recristalización**

Aun después de la recuperación, los granos permanecen en un estado de alta energía de deformación. La recristalización es la formación de un nuevo conjunto de granos equiaxiales (es decir, que tienen, aproximadamente, la misma longitud en todas direcciones), libres de deformación, que tienen baja densidad de dislocaciones, lo cual es una condición característica del material antes de ser deformado. La fuerza motriz para producir esta nueva estructura de granos es la diferencia entre la energía interna del material deformado y la del no deformado. Los nuevos granos se forman como pequeños núcleos y crecen hasta que reemplazan completamente el material deformado, proceso en el que se produce difusión de corto alcance. En las Figuras 9.21 *a,* 9.21/>, 9.21c y 9.21 <7 se muestran varias etapas del proceso de recristalización, y se aprecia cómo son los granos pequeños los que han recristalizado. Así, la recristalización de los metales trabajados en frío puede utilizarse para refinar una estructura cristalina.

También, durante la recristalización, las propiedades mecánicas modificadas durante el proceso de trabajo en frío se restauran a sus valores previos a la deformación, de modo que el metal se hace más blando, menos resistente y más dúctil. Para conseguir estas modificaciones de las propiedades mecánicas se han diseñado algunos tratamientos térmicos de recristalización (Sección 17.5).

La extensión de la recristalización depende tanto del tiempo de proceso como de la temperatura. El grado (o fracción) de recristalización aumenta con el tiempo, tal como se observa en las fotomicrografías de las Figuras 9.21í?-9.21J. La clara dependencia de la recristalización con el tiempo se estudia, con detalle, hacia el final de la Sección 12.3.

La influencia de la temperatura se muestra en la Figura 9.22, que representa gráficamente la resistencia a la tracción y la ductilidad, a temperatura ambiente, para un latón, en función de la temperatura y para un tratamiento térmico constante durante 1 h. La estructura de los granos en las diferentes etapas del proceso también se representan de forma esquemática en la misma figura.

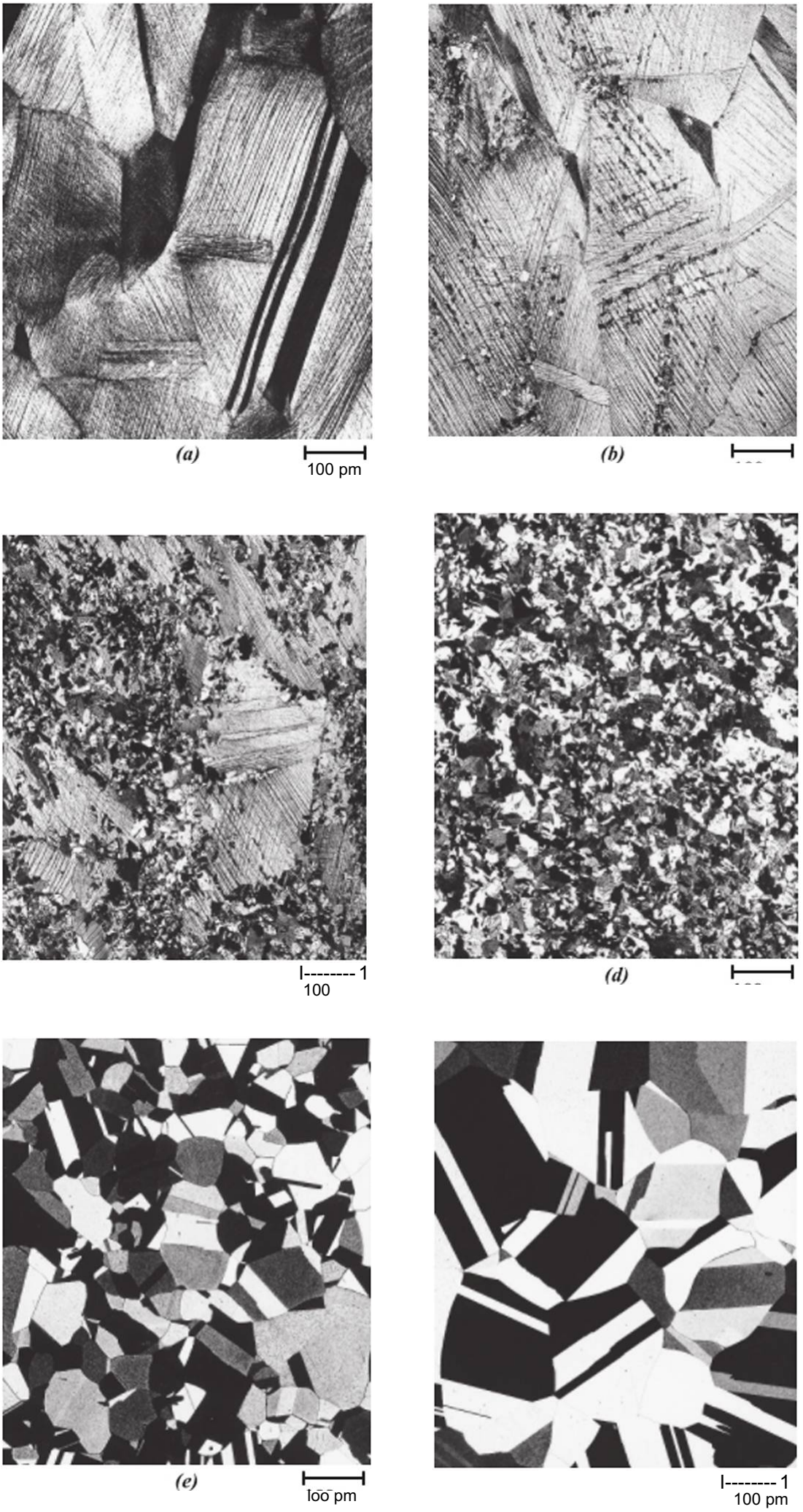
**temperatura de recristalización**

El comportamiento de recristalización para una determinada aleación se suele especificar mediante la temperatura de recristalización, temperatura a la cual la recristalización se produce en exactamente 1 h. Así, la temperatura de recristalización para el latón de la Figura 9.22 es de 450 °C. Generalmente esta temperatura se sitúa entre un tercio y la mitad de la temperatura absoluta de fusión del metal o aleación y depende de varios factores, entre ellos, el porcentaje de trabajo en frío y la pureza de la aleación. Al aumentar el porcentaje de trabajo en frió aumenta la velocidad de recristalización, de manera que la temperatura de recristalización disminuye. Este efecto se ilustra en la Figura 9.23. Existe un grado de trabajo en frío crítico, por debajo del cual no se produce recristalización, tal como se indica en la citada figura, y normalmente este valor está comprendido entre el 2 y el 20% del trabajo en frío.

La recristalización se produce más rápidamente en metales puros que en aleaciones, lo que indica que la aleación aumenta la temperatura de recristalización, en ocasiones de forma sustancial. La temperatura de recristalización de los metales puros normalmente es 0,3 $r_{„J}$, donde $T_m$ es la temperatura absoluta de fusión, aunque para algunas aleaciones comerciales esta temperatura puede alcanzar valores de 0,7 $T_m$. Las temperaturas de recristalización y de fusión para algunos metales y aleaciones están indicadas en la Tabla 9.2.

La velocidad de recristalización depende de diversas variables, como se ha tratado anteriormente, pero existe cierta arbitrariedad en cuanto a las temperaturas de recristalización citadas en la literatura, y en ocasiones se da el caso de que una aleación tratada por debajo de su temperatura de recristalización también experimenta recristalización.

Figura 9.21
Micrografías que muestran varias etapas de la recristalización y el crecimiento de grano en un latón, *(a)* Estructura cristalina del material deformado en frío (33 %C\V). *(b)* Etapa inicial de la recristalización, después de permanecer 3 s a 580 °C, donde se aprecia que los granos muy pequeños son los que han recristalizado, (c) Sustitución parcial de granos con acritud por granos recristalizados (4 s a 580 °C). (J) Recristalización completa (8 s a 580 °C). (e) Crecimiento de grano después de 15 min a 580 °C. (/) Crecimiento de grano después de 10 min a 700 °C. Todas las micrografías son *70. (Cortesía de J. E. Burke, General Electric Company).



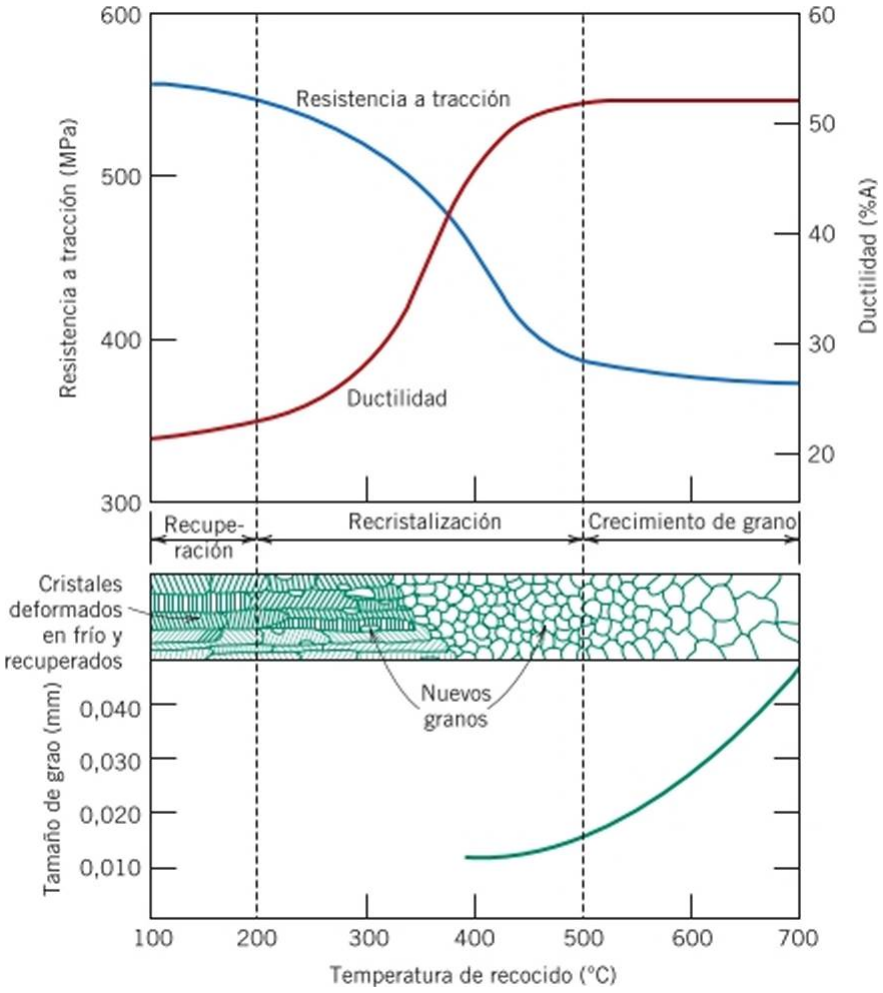



Figura 9.22 Influencia de la temperatura de recocido (para un tiempo de tratamiento de 1 h) sobre la resistencia a tracción y la ductilidad de un latón. Se representa el tamaño de grano en función de la temperatura. Se muestran, esquemáticamente, las estructuras de grano durante un tratamiento térmico de restauración, de recristalización y de crecimiento de grano. (Adaptación de G. Sachs y K. R. Van Hom, *Practical Metallurgy' and the Industrial Processing of Ferrous and Nonferrous Metals waá Alloys,* )940. Reproducción autorizada porJ&W *International,* Materials Park, OH).

Las operaciones de deformación plástica de metales y aleaciones se realizan a menudo a temperaturas superiores a la temperatura de recristalización, en un proceso denominado *trabajo en caliente,* y que se describe en la Sección 17.2. En estas condiciones, el material se mantiene relativamente blando y dúctil durante la deformación debido a que no se produce endurecimiento en frío (acritud), de manera que se pueden alcanzar grandes niveles de deformación.

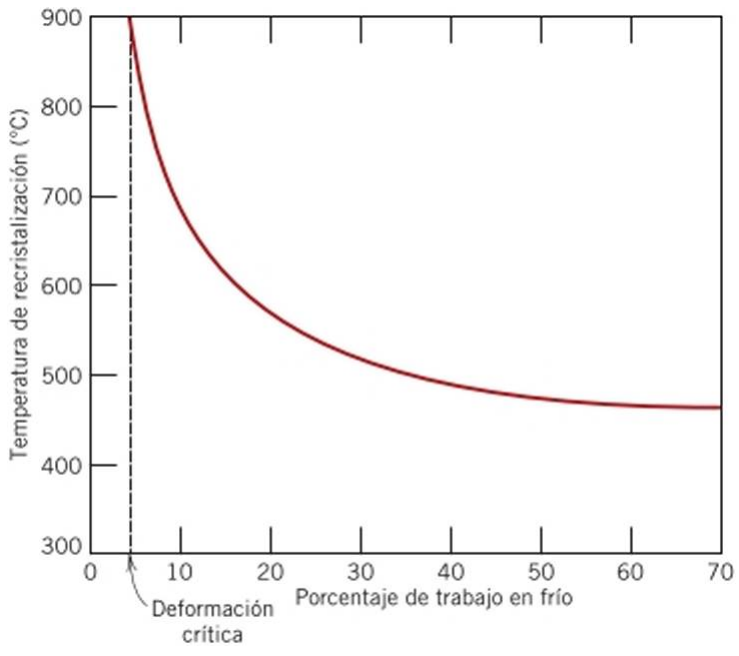



Figura 9.23 Variación de la temperatura de recristalización con el porcentaje de trabajo en frío para el hierro. Para deformaciones menores a la crítica (alrededor del 5% de trabajo en frío) la recristalización no se produce.

Tabla 9.2
Temperaturas de recristalización y de fusión de varios metales y aleaciones.

| | Temperatura de recristalización | | Temperatura de fusión | |
|---|---|---|---|---|
| **Metal** | **°C** | **K** | **°C** | **K** |
| Plomo | -4 | 269 | 327 | 600 |
| Estaño | -4 | 269 | 232 | 505 |
| Zinc | 10 | 283 | 420 | 693 |
| Aluminio (99,999% en peso) | 80 | 353 | 660 | 933 |
| Cobre (99,999% en peso) | 120 | 393 | 1085 | 1358 |
| Latón (60% Cu-40% Zn) | 475 | 748 | 900 | 1173 |
| Níquel (99,99% en peso) | 370 | 643 | 1455 | 1728 |
| Hierro | 450 | 723 | 1538 | 1811 |
| Tungsteno | 1200 | 1473 | 3410 | 3683 |

***Autoevaluación 9.5*** Explicar brevemente por qué algunos metales (como plomo o estaño) no endurecen cuando se deforman a temperatura ambiente.

(Respuesta en www.reverte.com micrositcs caliistcr2c).

***Autoevaluación 9.6*** ¿Es posible esperar que los materiales cerámicos experimenten recristalización? ¿Por qué si o por qué no?

(Respuesta en www.reverte.com micrositcs caliister2e).

## EJEMPLO DE DISEÑO 9.1

### Descripción de un proceso de reducción de diámetro

Una barra cilindrica de latón, no trabajada en frío, tiene un diámetro inicial de 6,4 mm y va a someterse a trefilado (deformación en frío) de manera que se reduzca el área de su sección. Se requiere un límite clástico del material trefilado de 345 MPa y una ductilidad superior a 20 %A, y se requiere que el diámetro final sea de 5,1 mm. Describir cómo se realiza este proceso.

*Solución*

En primer lugar se consideran las consecuencias (en términos de límite elástico y ductilidad) del trabajo en frío con el cual el diámetro de la probeta de latón se reduce de 6,4 mm (¿$7_0$) a 5,1 mm ***{dᵢ).*** El %CW se calcula a partir de la Ecuación 9.0 según

$$\%CW = \frac{\left(\frac{d_0}{2}\right)^2 - \left(\frac{d_f}{2}\right)^2}{\left(\frac{d_0}{2}\right)^2} \times 100$$

$$\frac{\left(\frac{6,4\ mm}{2}\right)^2 - \left(\frac{5,1\ mm}{2}\right)^2}{\left(\frac{6,4\ mm}{2}\right)^2} \times 100 = 36,5\ \%CW$$

En las Figuras 9.19¿z y 9.19c se aprecia que, después de esta deformación, se alcanzan un limite elástico de 410 MPa y una ductilidad del 8 %A. El valor del límite elástico es satisfactorio, pero la ductilidad es demasiado baja.

Un proceso alternativo es una reducción parcial del diámetro seguido de un tratamiento térmico de recristalización, en el cual se eliminan los efectos del trabajo en frío. El límite clástico requerido, la ductilidad y el diámetro se pueden alcanzar por una segunda etapa de trefilado.

De nuevo, según se indica en la Figura 9.19t/, se requiere un 20 %CW para producir un limite elástico de 345 MPa. Por otro lado, a partir de la Figura 9.19c, grados de ductilidad mayores de 20 %A sólo son posibles para grados deformación de, como mucho, 23 %CW. Así, durante la operación final de trefilado, la deformación debe estar entre 20 %CW y 23 %CW. Se considera el promedio de estos dos valores, 21,5 %CW, y se calcula el diámetro final para el primer trefilado

que es el diámetro de partida para el segundo trefilado. De nuevo, usando la Ecuación 9.8,

$$\text{zip''/ocw} = \frac{\left(\frac{\text{í/()\}^2}{2}7T - \left(\frac{i\ 5{,}1\ \text{mm}\ \backslash^2}{2}\right)TI\right)}{} \text{ X } 100$$

Ahora, despejando Ó/¿ de la expresión anterior se obtiene que

$$\text{í/¿} = 5{,}8\ \text{mm}$$

## 9.13 CRECIMIENTO DE GRANO

crecimiento de grano

Finalizado el proceso de recristalización, si la muestra metálica se mantiene a temperatura elevada, los granos libres de deformación continúan creciendo (Figuras 9.21 ¿/-9.21/), fenómeno que se denomina crecimiento de grano. El crecimiento de grano no ha de estar necesariamente precedido por etapas de recuperación y recristalización, y puede ocurrir en todos los materiales policristalinos, tanto metales como cerámicos.

Existe una energía asociada a los límites de grano, tal como se ha explicado en la Sección 6.8, de modo que, a medida que el grano crece en tamaño, el área total de límite de grano disminuye, produciendo una reducción en la energía total. Esta es la fuerza motriz para el crecimiento de grano.

El crecimiento de grano se genera por la migración de los límites de grano. Obviamente, no todos los granos pueden crecer, pero algunos crecen a expensas de otros que se reducen. Así, el tamaño medio del grano aumenta con el tiempo y, en cualquier instante, existe una gama de tamaños de grano. El movimiento del límite de grano es debido a la difusión de corto alcance de los átomos de un lado del límite al otro. El movimiento del límite y la migración de los átomos se producen en sentidos opuestos, tal como se muestra en la Figura 9.24.

Relación entre el tamaño de grano y el tiempo en la etapa de crecimiento de grano.

Para muchos materiales policristalinos, el diámetro del grano $d$ varía con el tiempo $t$ de acuerdo con la relación,

$$d^n - d'i = Kt \tag{9.9}$$

donde es el diámetro inicial del grano, a/ = 0,yKy/i son dos constantes independientes del tiempo. El valor de $n$ generalmente es igual o mayor que 2.

La dependencia del tamaño de grano con el tiempo y la temperatura se muestra en la Figura 9.25, donde se representa el logaritmo del tamaño de grano en función del logaritmo del tiempo para un latón a varias temperaturas. A temperaturas inferiores, la dependencia del tiempo es lineal.

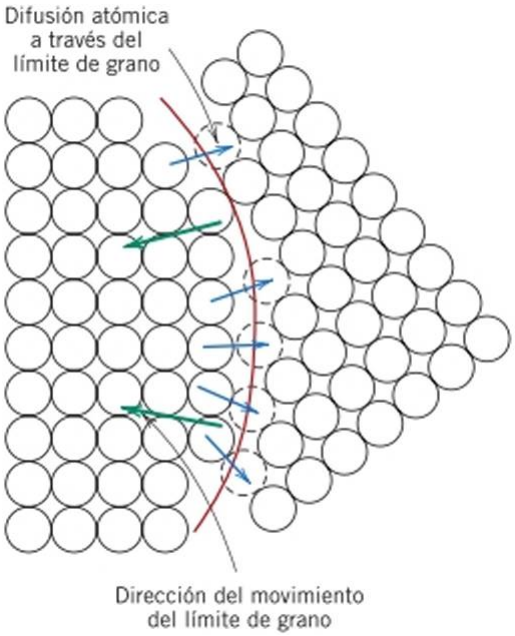



Figura 9.24 Representación esquemática del crecimiento de grano por difusión atómica. (Adaptación de L. H. Van Vlack, *Elements of Materials Science and Engineering,* 6ª edición Copyright© 1989 Addison-Wesley Publishing Co. Inc.).

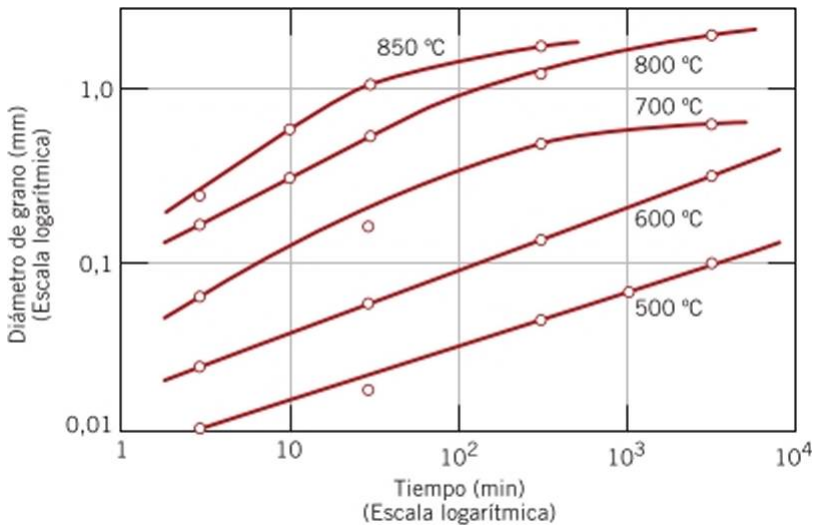



Figura 9.25 Logaritmo del diámetro de grano frente al logaritmo del tiempo para el crecimiento de grano de un latón a diversas temperaturas. (De J. E. Burke, "Some Factors Affecting the Rate of Grain Growth in Metals". Reproducción autorizada por *Metallurgical Transactions,* Vol. 180, 1949, publicación de *Metallurgical Society of Al ME,* Warrandale, Pennsylvania).

Las propiedades mecánicas (p. ej., resistencia y tenacidad) de un metal con tamaño de grano pequeño, a temperatura ambiente, normalmente son superiores a las de un metal con tamaño de grano grande. Si la estructura cristalina de una aleación monofásica es más gruesa que la deseada, se puede reducir el tamaño de grano por deformación plástica del material y realizando, seguidamente, un tratamiento térmico de recristalización, tal como se ha descrito anteriormente.

## PROBLEMA RESUELTO 9.3

### Cálculo del tamaño de grano después de un tratamiento térmico

Un metal hipotético tiene un diámetro de grano de 8,2 x 10 $^{3}$ mm, y cuando se calienta a 500 °C durante 12,5 min el diámetro de grano aumenta hasta 2,7 x 10 $^{2}$ mm. Calcular el diámetro de grano de una probeta del material original calentada a 500 °C durante 100 min, si se supone que para este material, $n = 2$.

*Solución*

Para este problema, la Ecuación 9.9 se convierte en

$$d^2 - 4 = Kt \qquad (9.10)$$

Primero es necesario calcular $K$, que es posible hacerlo incorporando los valores del enunciado del problema, esto es

$$d_Q = 8{,}2 \text{ x } 10^{3}\text{- mm}$$
$$\text{c/} = 2{,}7 \text{ x } 10^{2} \text{ mm}$$
$$t = 12{,}5 \text{ min}$$

en la ecuación de $K$ obtenida a partir de la Ecuación 9.10

$$K = \frac{d^2 - d\%}{t}$$

Esto conduce a

$$= \frac{(2{,}7 \times 10^{-2}\text{mm})^2 - (8{,}2 \times 10^{-'}\text{mm})^2}{12{,}5 \text{ min}}$$

$$= 5{,}29 \times 10^{5\text{-}} \text{mm}^2/\text{min}$$

Para determinar el diámetro del grano después de un tratamiento térmico a 500 °C durante 100 min, se parte de la Ecuación 9.10 de tal manera que *d* se convierta en la variable dependiente:

$$d = >1\ di + Kt$$

Después de sustituir en esta expresión los valores de *i* (100 min), ¿/$_0$ y *K*. resulta

$$d = \text{'l}\ (8{,}2 \times 10^{-5}\text{mm})^2 + (5{,}29 \times 10^{-5}\ \text{mm}^2/\text{min})(\ 100\ \text{min})$$

$$= 0{,}0732 \text{ mm}$$

## RESUMEN

**Conceptos fundamentales**

- A nivel microscópico, la deformación plástica corresponde al movimiento de dislocaciones como respuesta a un esfuerzo de cizalla externo.
- En una dislocación de cuña, la línea de desplazamiento es paralela a la dirección de la tensión aplicada, mientras que para una dislocación helicoidal es perpendicular.
- La *densidad de dislocaciones* es la longitud total de dislocación por unidad de volumen de material. Sus unidades son por milímetro cuadrado.
- Para una dislocación de cuña se producen deformaciones de compresión, de tracción y de cizalla en las proximidades de la dislocación, mientras que en una dislocación helicoidal sólo se producen deformaciones de cizalla.

**Sistemas de deslizamiento**

- El movimiento de dislocaciones, como respuesta a un esfuerzo de cizalla externo, se denomi na *deslizan! iento.*
- El deslizamiento se produce en planos cristalográficos específicos y, dentro de estos planos, sólo en determinadas direcciones. Un sistema de deslizamiento representa una combinación de un plano y de una dirección de deslizamiento.
- Los sistemas de deslizamiento operativos dependen de la estructura cristalina del material. El *plano de deslizamiento* es el plano que tiene mayor densidad de empaquetamiento atómico y la dirección de deslizamiento se encuentra dentro de este plano atómico.
- El sistema de deslizamiento para la estructura cristalina FCC es {111} (110), mientras que para la BCC son posibles varios sistemas: {110} (111), {211} (111) y {321} (111).

**Deslizamiento en monocristales**

- *El esfuerzo de cizalla resultante* es el resultado de aplicar un esfuerzo de tracción que se desplaza en un plano que no es ni paralelo ni perpendicular a la dirección del esfuerzo. Su valor depende de la magnitud del esfuerzo y de la orientación y dirección del plano, de acuerdo con la Ecuación 9.2.
- El *esfuerzo de cizalladura critico* es el esfuerzo mínimo que se requiere para iniciar el movimiento de dislocaciones (o deslizamiento) y depende del límite elástico y de la orientación del sistema de deslizamiento.
- Si un monocristal se somete a tracción, en la superficie se forman pequeños escalones paralelos alrededor del borde exterior de la muestra.

**Deformación plástica de materiales policristalinos**

- En el caso de materiales policristalinos, el deslizamiento ocurre dentro de cada grano a lo largo de los sistemas de deslizamiento mejor orientados con respecto al esfuerzo aplicado. Además, durante la deformación, la forma de los granos cambia y crecen en la dirección de mayor deformación plástica.

**Deformación por maclado**

- Los metales BCC y HCP, en determinadas circunstancias, pueden experimentar una deformación plástica limitada por maclado. La aplicación de una fuerza de cizalladura produce leves desplazamientos atómicos de tal manera que en un lado de un plano (plano de macla) los átomos están situados como si fueran imágenes especulares de las posiciones de los átomos del otro lado.

**Mecanismos de endurecimiento en metales**

- La facilidad de los metales para presentar deformación plástica es función de la movilidad de las dislocaciones, de modo que la restricción de la movilidad de éstas se traduce en un incremento de la dureza y la resistencia.

**Endurecimiento por reducción del tamaño de grano**

- Los *límites de grano* son barreras para el movimiento de la dislocación por dos razones:
  La dirección de desplazamiento de la dislocación debe cambiar al cruzar un limite de grano.
  Al pasar de un grano a otro vecino, hay discontinuidad en los planos de deslizamiento.
- Un metal con granos (cristales) pequeños es más resistente que uno con granos grandes porque tiene un área total de límites de grano mayor para impedir el movimiento de las dislocaciones.
- Para la mayoría de los metales, el límite elástico depende del diámetro de grano medio, de acuerdo con la ecuación de Hall-Petch (Ecuación 9.7).

**Endurecimiento por solución sólida**

- La resistencia y la dureza de un metal aumentan al incrementarse la concentración de átomos de impurezas en solución sólida (sean sustitucionales o intersticiales).
- El endurecimiento por solución sólida resulta de las interacciones entre las deformaciones de la red producidas por los átomos de impurezas y por las dislocaciones. Estas interacciones provocan una disminución de la movilidad de las dislocaciones.

**Endurecimiento por deformación**

- El *endurecimiento por deformación* es el aumento de la resistencia (y la disminución de ductilidad) de un metal deformado plásticamente.
- El grado de deformación plástica se puede expresar como el porcentaje de trabajo en frío, que depende de las áreas de la sección original y de la deformada, como se indica en la Ecuación 9.8.
- El límite elástico, la resistencia a la tracción y la dureza de un metal aumentan con el porcentaje de trabajo en frío (Figuras 9.19a y 9.19Ó), mientras que la ductilidad disminuye (Figura 9.19c).
- Durante la deformación plástica se incrementa la densidad de dislocaciones, disminuye la distancia media entre dislocaciones adyacentes y queda más restringida la movilidad de las dislocaciones (porque, en general, las interacciones promedio de las zonas deformadas son repulsivas), de modo que el metal se vuelve más duro y resistente.

**Recocido de recuperación**

- Durante un recocido de recuperación:
  Se elimina energía interna de deformación por el movimiento de dislocaciones.
  Decrece la densidad de dislocaciones, que adquieren configuraciones de baja energía.
  Algunas propiedades del material recuperan valores propios del estado previo a la deformación.

**Recristalización**

- Durante un recocido de recristalización:
  Se forma un nuevo conjunto de granos cquiaxialcs libres de deformación y con baja densidad de dislocaciones.
  El metal se hace más blando, menos resistente y más dúctil.
- La fuerza motriz para la recristalización radica en la diferencia de energía interna entre el metal endurecido y el recristalizado.
- Un metal con acritud sometido a recristalización, al aumentar la temperatura (para un tiempo de tratamiento térmico constante) disminuye la resistencia a tracción y aumenta la ductilidad (Figura 9.22).
- La temperatura de recristalización de una aleación metálica es la temperatura a la que ésta recristaliza completamente en Ih.

- Dos factores que influyen en la temperatura de recristalización son el porcentaje de trabajo en frío y el contenido de impurezas:

  La temperatura de recristalización decrece ai aumentar el porcentaje de trabajo en frío.

  Aumenta al aumentar la concentración de impurezas.
- La deformación plástica de un metal, por encima de la temperatura de recristalización, se denomina *trabajo en caliente,* mientras la deformación por debajo de esta temperatura de recristalización se denomina *trabajo enfrío.*

Crecimiento de grano

· El crecimiento de grano de los materiales policristalinos es el aumento del tamaño medio de los granos, generado por el movimiento de los límites de grano.

- La fuerza motriz para el crecimiento de los granos es la disminución neta de energía de límites de grano.
- La influencia del tiempo en el tamaño de grano está representada en la Ecuación 9.9.

## Términos y conceptos importantes

Crecimiento de grano
Deformaciones de red
Densidad de dislocaciones
Deslizamiento
Endurecimiento por deformación
Endurecimiento por solución sólida
Esfuerzo de cizalladura resultante
Esfuerzo de cizalladura resultante crítico
Recristalización
Recuperación
Temperatura de recristalización
Trabajo en frío

## REFERENCIAS


Argon, A. S., *Strengthening Mechanisms in Crystal Plasticity,* Oxford University Press, New York, 2008.

Hirth, J. P. y J. Lothe, *Theory of Dislocations.* 2nd edition. Wiley-Interscience, New York, 1982. Reprinted by Krieger. Malabar. FL, 1992.

Hull. D. y D. J. Bacon, *Introduction to Dislocations,* 5th edition. Butterworth-Heinemann, Oxford, 2011.

Read. W. T., Jr., *Dislocations in Crystals,* McGraw-Hill, New York, 1953.

Weertman, J. y J. R. Weertman, *Elementary Dislocation Theory.* Macmillan, New York, 1964. Reprinted by Oxford University Press, New York. 1992.


## CUESTIONES Y PROBLEMAS

### *Conceptos fundamentales. Características de las dislocaciones*

**9.1** Para tener una idea de las dimensiones de los defectos atómicos, se considera una probeta metálica que tiene una densidad de dislocaciones de $10^3$ mm'$^2$. Suponiendo que se pudieran extraer todas las dislocaciones que se encuentran en 1000 mm' (1 $cm^3$) de material y unirse entre sí por sus extremos, ¿qué longitud tendría esta cadena? Suponer que la densidad aumenta hasta $10^{1''}$ mm $^2$ por trabajo en frío. ¿Cuál sería en este caso la longitud de la cadena formada con las dislocaciones extraídas de 1000 $mm^3$ de material?

**9.2** Se consideran dos dislocaciones de cuña de signo opuesto y que tienen planos de deslizamiento separados por varias distancias interatómicas, tal como se indica en el esquema. Describir brevemente el defecto que resulta cuando estas dos dislocaciones se alinean una respecto a la otra.

**9.3** ¿Es posible que dos dislocaciones helicoidales se aniquilen entre sí? Razonar la respuesta.

**9.4** Para cada tipo de dislocación (de cuña, helicoidal y mixta), citar la relación entre la dirección del esfuerzo de cizalla aplicado y la dirección del movimiento de la línea de dislocación.

### *Sistemas de deslizamiento*

**9.5** **(a)** Definir un sistema de deslizamiento
**(b)** ¿Tienen todos los metales el mismo sistema de deslizamiento? ¿Por que sí o por qué no?

**9.6** **(a)** Comparar las densidades planarcs (Sección 4.16 y Problema 4.57) para los planos (100), (110) y (111) en la estructura FCC.
**(b)** Comparar las densidades planares (Problema 4.58) de los planos (100), (110) y (111) para la estructura BCC.

**9.7** Uno de los sistemas de deslizamiento para una estructura BCC es {110} (111). De forma similar al esquema de la Figura 9.6ó, dibujar un plano del tipo {110} para la estructura BCC, representando las posiciones atómicas con círculos. Señalar, mediante flechas, la dirección de dos deslizamiento distintos (111) en este plano.

**9.8** Uno de los sistemas de deslizamiento para la estructura HCP es {0001} (1120). De forma similar a la Figura *9.6b,* dibujar un plano del tipo {0001} para la estructura HCP y señalar, mediante flechas, la dirección de tres deslizamientos distintos (1120) en este plano. La Figura 3.8 puede ser útil.

**9.9** La expresión del vector de Burgers, según las Ecuaciones 9.1 *a* y 9.1 *b,* para las estructuras FCC y BCC es:

$$\mathbf{b} = —'\blacksquare\ uvw)$$

siendo *a* la longitud de la dislocación lineal (cuña). La magnitud de este vector también se puede determinar con la siguiente ecuación:

$$|\mathbf{b}| = |(«^2 + v^2 + w^2)'9) \qquad ^2{}'.\mathbf{ID}$$

Consultando la Tabla 4.1, determinar el valor de |**b** para el cobre y para el molibdeno.

**9.10** **(a)** Como se indica en las Ecuaciones 9.1a, 9.1b y 9.1c, especificar el valor del vector de Burgers para la estructura cristalina cúbica simple, cuya celda unitaria se muestra en la Figura 4.2. Los cristales cúbicos simples son los de la estructura de la dislocación de cuña de la Figura 6.9 y su movimiento está representado en la Figura 9.1

**(b)** A partir de la Ecuación 9.11, formular una expresión para la magnitud del vector de Burgers, **|b|.** para el sistema cúbico.

### *Deslizamiento en monocñstaies*

**9.11** En ocasiones, el producto eos (¡> eos 2 de la Ecuación 9.2 se denomina *factor de Schmid.* Determinar la magnitud del factor de Schmid para un monocristal FCC con su dirección [ 100] paralela al eje de carga.

**9.12** Considerar un monocristal metálico orientado de tal forma que la normal al plano de deslizamiento y la dirección de deslizamiento formen ángulos de 43,1° y 47,9°, respectivamente, con el eje de tracción. Si el esfuerzo de cizalladura resultante crítico es de 22 MPa, ¿se deformará plásticamente el monocristal bajo un esfuerzo de 50 MPa? Si no fuera así, ¿qué esfuerzo sería necesario?

**9.13** Un monocristal de aluminio está orientado para un ensayo de tracción de tal manera que la normal al plano de deslizamiento forma un ángulo de 28,1° con el eje de tracción. Tres posibles direcciones de deslizamiento forman ángulos de 62,4°, 72,0° y 81,1° con el eje de tracción.

(a) ¿Cuál de las tres direcciones está mejor orientada para el deslizamiento?

**(b)** Si la deformación plástica se inicia con un esfuerzo de 1,8 MPa, determinar el esfuerzo de cizalladura resultante crítico para el aluminio.

**9.14** Considerar un monocristal de plata orientado de tal manera que la tensión de tracción se aplica en la dirección [001]. Si el deslizamiento ocurre en un plano (111) y en una dirección [101], y empieza cuando el esfuerzo de tracción aplicado es de 1,4 MPa, calcular el esfuerzo de cizalladura resultante critico.

**9.15** Un monocristal de un metal con estructura cristalina FCC está orientado de tal manera que se aplica un esfuerzo de tracción paralelo a la dirección [110]. Si la tensión de cizallamiento crítica para este material es de 2,2 MPa, calcular la(s) magnitud(cs) de esfuerzo aplicado ncccsaria(s) para que el deslizamiento que produzca en el plano (111), en cada una de las direcciones [110], [101] y [011].

**9.16** (a) Un monocristal de un metal que tiene la estructura cristalina BCC está orientado de tal manera que se aplica un esfuerzo de tracción en la dirección [010]. Si la magnitud de este esfuerzo es de 2,3 MPa, calcular el esfuerzo cortante resultante en la dirección [111 ] de los planos (110) y (101).

**(b)** A partir de estos valores obtenidos para el esfuerzo de cizalla, ¿qué sistema o sistemas de deslizamiento están más favorablemente orientados?

**9.17** Considerar un monocristal de un metal hipotético con estructura cristalina FCC y que está orientado de manera que el esfuerzo de tracción se aplica a lo largo de un dirección [102]. Si el deslizamiento se produce en un plano (111) y en una dirección [101], calcular el valor de tensión para el cual el esfuerzo de cizalla resultante crítico es de 3,2 MPa.

**9.18** El esfuerzo de cizalla resultante crítico para el hierro es de 27 MPa. Determinar el valor máximo del límite elástico para un monocristal de Fe sometido a esfuerzos de tracción.

### *Deformación por maciado*

**9.19** Indicar las cuatro diferencias más importantes entre el mecanismo de deformación por maciado y el de deformación por deslizamiento, las condiciones en las que se producen y el resultado final.

### *Endurecimiento por reducción del tamaño de grano*

**9.20** Explicar brevemente por qué los límites de grano de ángulo pequeño no son tan efectivos para bloquear el proceso de deslizamiento como los límites de grano de ángulo grande.

**9.21** Explicar brevemente por qué los metales HCP son habitualmente más frágiles que los metales FCC y BCC.

**9.22** Describir los tres mecanismos de endurecimiento tratados en este capítulo (por reducción del tamaño de grano, por solución sólida y por deformación). Explicar cuál es el papel de las dislocaciones en cada uno de estos mecanismos.

**9.23** **(a)** A partir del diagrama del limite clástico frente al (diámetro de grano) $^{12}$ para un latón de cartuchería 70 Cu-30 Zn de la Figura 9.15, determinar los valores de $<r_0$ y A′,. para la Ecuación 9.7. (b) Determinar el límite elástico de esta aleación cuando el diámetro medio del grano es de 2,0 x 10 $^3$ mm.

**9.24** El límite clástico inferior del hierro con un diámetro medio de grano de 6 x 10 $^2$ mm es 135 MPa. Para un tamaño de grano medio de 8 x 10 $^3$ mm, el límite elástico aumenta hasta 260 MPa. ¿Para qué tamaño de grano el límite elástico inferior será de 205 MPa?

**9.25** Suponiendo que los diagramas de la Figura 9.15 son para latones recocidos, determinar el tamaño de grano para la aleación de la Figura 9.19, suponiendo que la composición es como la indicada en la Figura 9.15.

## *Endurecimiento por solución sólida*

**9.26** Indicar la ubicación en la proximidad de una dislocación de cuña en la que se esperaría que estuviera situado un átomo de impureza, según las Figuras 9.1 *Ib* y 9.186. En términos de deformaciones de red, explicar el porqué de esta posición.

## *Endurecimiento por deformación*

**9.27** **(a)** Para un ensayo de tracción en que

$$\%CW = \left(\frac{\epsilon}{\epsilon + 1}\right) \times 100$$

demostrar que no hay cambio en el volumen de la probeta durante el proceso de deformación (es decir, $4_{()}/_{''} = AJ_d$).

(b) Usando el resultado de la parte (a), calcular el porcentaje de trabajo en frío experimentado por el latón naval (cuya curva tensión-deformación se muestra en la Figura 8.12) cuando se aplica un esfuerzo de 400 MPa.

**9.28** Dos probetas cilindricas de una aleación, sin deformación previa, endurecen por deformación, reduciéndose el área de la sección (que mantiene su forma circular). Para una probeta, los radios inicial y deformado son 17 mm y 12 mm, respectivamente. La segunda probeta, con un radio inicial de 13 mm, una vez deformada debe tener la misma dureza que la primera; calcular el radio de la segunda probeta después de la deformación.

**9.29** Dos probetas del mismo metal, sin deformación previa, se deforman, reduciéndose el área de sus secciones transversales. Una tiene sección circular y la otra rectangular, y durante la deformación las secciones conservan la forma. Las dimensiones iniciales son las siguientes:

| | Circular (mm) | Rectangular (mm) |
|---|---|---|
| Dimensiones originales | 15,2 | 125 x 175 |
| Dimensiones finales | 11,4 | 75 x 200 |

¿Cuál de estas dos probetas presentará mayor dureza después de la deformación plástica? ¿Por qué?

**9.30** Una probeta cilindrica de cobre, trabajada en frío, tiene una ductilidad (%A) del 25%. Si su radio después del trabajo en frío es de 10 mm, ¿cuál era el valor del radio antes de la deformación?

**9.31** **(a)** ¿Cuál es la ductilidad aproximada (%A) de un latón cuyo límite elástico es de 275 MPa?

**(b)** ¿Cuál es la dureza Brinell aproximada de un acero 1040, que tiene un límite clástico de 690 MPa?

**9.32** Experimentalmente se ha observado que, para monocristalcs de diversos materiales, el esfuerzo de cizalla resultante crítico $r_{crss}$ es una función de la densidad de dislocaciones $p_{D>}$ de manera que:

$$Tcns = {}^{1}0^{-\ +A}$$

donde $r_0$ y $A$ son constantes. Para el cobre, el esfuerzo de cizallan resultante crítico es de 2,10 MPa para una densidad de dislocaciones de $10^5$ mm $^2$. Si el valor de $A$ para el cobre es de 6,35 x 10 $^3$ MPa mm, calcular $r_{cras}$ para una densidad de dislocaciones de 10 mm $^2$.

## *Recocido de recuperación, recristalización, crecimiento de grano*

**9.33** Citar brevemente los procesos de recuperación y de recristalización.

**9.34** Estimar la fracción de recristalización a partir de las micrografías de la Figura 9.21c.

**9.35** Explicar las diferencias en la estructura de grano para un metal trabajado en frío y otro que, después del trabajo en frío, ha sido recristalizado.

**9.36** **(a)** ¿Cuál es la fuerza motriz para la recristalización?

**(b)** ¿Y para el crecimiento de grano?

**9.37** **(a)** A partir de la Figura 9.25, calcular el tiempo requerido para que el diámetro medio del grano aumente de 0,03 a 0,12 mm a 600 °C para este latón.

**(b)** Repetir el cálculo para 700 °C.

**9.38** El tamaño medio (diámetro) de grano en un latón se ha medido en función del tiempo a 650 °C y los resultados para dos tiempos distintos son:

| Tiempo (min) | Diámetro de grano (mm) |
|---|---|
| 30 | $3,9 \times 10^{2}$ |
| 90 | $6,6 \times 10^{2}$ |

**(a)** ¿Cuál era el diámetro del grano original?

**(h)** ¿Cuál será el tamaño del grano después de 150 mina 650 °C?

**9.39** Una probeta no deformada de una aleación tiene un diámetro medio de grano de 0,045 mm. ¿Es posible reducir el tamaño del grano a 0,010 mm? Si es posible, explicar los procesos necesarios y nombrarlos. Si no es posible, razonarlo.

**9.40** El crecimiento de grano depende mucho de la temperatura (la velocidad de crecimiento del grano aumenta con la temperatura), aunque la temperatura no aparezca explícitamente en la Ecuación 9.9.

**(a)** ¿En cuál de los parámetros de esta expresión debería estar incluida la temperatura?

**(b)** Intuitivamente, citar una expresión explícita para esta dependencia de la temperatura.

**9.41** Una probeta de latón no trabajada en frío, de tamaño de grano medio de 0,009 mm, tiene un límite elástico de 160 MPa. Calcular el límite elástico de esta aleación después de ser calentada a 600 °C durante 1000 s, si se sabe que el valor de $Ár_{v}cs$ 12,0 MPa · $mm^{12'-}$.

### *Problemas de hoja de cálculo*

**9.1 HC** Para cristales con simetría cúbica, generar una hoja de cálculo que se permita determinar el ángulo entre dos direcciones cristalográficas, conociendo los índices de las direcciones.

## PROBLEMAS DE DISEÑO

### *Endurecimiento por deformación*
### *Recristalización*

**9.D1** Determinar si es posible someter un acero a trabajo en frío hasta alcanzar una dureza Brinell mínima de 225 y, al mismo tiempo, una ductilidad no inferior a 12 %A. Justificar la respuesta.

**9.D2** Determinar si es posible someter un latón a trabajo en frío hasta para alcanzar una dureza Brinell mínima de 120 y, al mismo tiempo, una ductilidad no inferior a 20 %A. Justificar la respuesta.

**9.D3** Una probeta cilindrica de acero sometida a trabajo en frío tiene una dureza Brinell de 250.

**(a)** Estimar su ductilidad en alargamiento porcentual.

**(b)** Si la probeta mantiene su forma cilindrica durante la deformación y el radio inicial era de 5 mm, determinar el valor del radio después de la deformación.

**9.D4** Se necesita una aleación metálica para una aplicación que requiere un límite elástico de, por lo menos, 345 MPa, manteniendo una ductilidad mínima del 20 %A. Si la aleación se puede trabajar en frío, escoger entre cobre, latón y acero 1040. ¿Por qué?

**9.D5** Una barra cilindrica de acero 1040, con un diámetro original de 15,2 mm, se somete a un proceso de trefilado, durante el cual se ha de mantener la sección circular. Se desea que el acero trabajado en frío tenga una resistencia a la tracción de 840 MPa y una ductilidad no inferior a 12 %A, con un diámetro final de 10 mm. Explicar los detalles del proceso para conseguirlo.

9.D6Una barra cilindrica de cobre, originalmente de 16,0 mm de diámetro, ha de someterse a un proceso de trefilado, durante el cual se ha de mantener la sección circular. Se desea que el metal trabajado en frío tenga una resistencia a la tracción de 250 MPa y una ductilidad no inferior a 12 %A, con un diámetro final de 11,3 mm. Explicar los detalles del proceso para conseguirlo.

9.D7Se necesita que una barra cilindrica de acero 1040 tenga una resistencia a la tracción mínima de 865 MPa, una ductilidad no inferior a 10 %A y un diámetro final de 6,3 mm. Se dispone de acero 1040 de 8 mm de diámetro que ha sido sometido a un trabajo en frío del 20%. Describir el procedimiento a seguir para conseguir que el material tenga las propiedades deseadas. Suponer que el acero 1040 se agrieta para un 40 %CW.

© William D. Callister, Jr.

(a)

Neal Boenzi/New York Times Pictures/Redux Pictures

A veces hay que realizar un esfuerzo considerable para abrir una pequeña bolsa de plástico que contiene nueces, dulces o algún otro producto comestible. (W

También se sabe que cuando se hace una pequeña incisión (o corte) en un borde, como el que se muestra en la fotografía (a), se requiere un esfuerzo mínimo para abrir el envoltorio. Este fenómeno está relacionado con uno de los principios básicos de la mecánica de la fractura: un esfuerzo de tracción aplicado se amplifica en la punta de una pequeña incisión o entalla.

La fotografía (£>) es de un petrolero que se fracturó en una forma frágil como resultado de la propagación completa de una grieta alrededor de su casco. Esta grieta comenzó en algún tipo de pequeña entalla o hendidura aguda. A medida que el petrolero fue acometido por las olas en el mar, las tensiones resultantes se amplificaron en la punta de esta muesca o defecto hasta que se formó una grieta alargada que se propagó rápidamente y que, en última instancia, condujo a completar la fractura del cuerpo del barco.

La fotografía (c) es de un avión comercial Boeing 737-200 (vuelo 243 de Aloha Airlines) que experimentó una descompresión explosiva y un fallo estructural el 28 de abril de 1988. Una investigación del accidente concluyó que la causa fue la fatiga del metal, agravada por corrosión por fisuración (Sección 18.7), ya que el avión circulaba en zonas costeras (ambiente húmedo y salado). La tensión cíclica del fuselaje fue el resultado de la compresión y descompresión de la cámara de cabina durante los vuelos de corto alcance. Un programa de mantenimiento, debidamente ejecutado por la compañía aérea habría detectado el daño por fatiga y se hubiera prevenido este accidente.

Cortesía de *Star Bulletin*/Dennis Oda/© AP/Wide World Photos.

(c)

## ¿POR QUE ESTUDIAR *Rotura?*

El diseño de un componente estructural requiere conocimientos de ingeniería para reducir al mínimo la posibilidad de fallo. Por tanto, es importante comprender la mecánica de los distintos modos de rotura (fractura, fatiga y fluencia) y, además, conocer los principios de diseño adecuados que se pueden emplear para prevenir fallos en servicio. Por ejemplo, en las secciones M.14 a la M.16 del módulo de ayuda de ingeniería mecánica (Mechanical Engineering Online Support Module), disponible en inglés en www.reverte.com/microsites/callister2e, se discuten temas de selección y procesamiento de materiales relacionados con la fatiga de un resorte de válvula de automóvil.

### Objetivos de aprendizaje

Después de estudiar este capítulo se debería poder hacer lo siguiente:

1. Describir el mecanismo de propagación de grietas tanto en modo de fractura dúctil como frágil.
2. Explicar por qué los valores de resistencia de los materiales frágiles son mucho más bajos de los previstos por los cálculos teóricos.
3. Definir la tenacidad de fractura en términos de (a) una breve descripción y (b) una ecuación; definir todos los parámetros en esta ecuación.
4. Hacer una distinción entre *tenacidad de fractura* y *tenacidad de fractura en deformación plana*.
5. Nombrar y describir las dos técnicas de ensayo de tenacidad al impacto.
6. Definir el concepto de *fatiga* y especificar las condiciones en que se produce.
7. Determinar, a partir de una curva de fatiga para algunos materiales, (a) el tiempo de vida a fatiga (a un nivel de tensión determinado) y (b) la resistencia a fatiga (para un número determinado de ciclos).
8. Definir el concepto de *termofluencia* y especificar las condiciones en que se produce.
9. Determinar, a partir de las curvas de termofluencia correspondientes a algunos materiales, (a) la velocidad de termofluencia en estado estacionario y (b) la vida útil a rotura.

## 10.1 INTRODUCCIÓN

La rotura de los materiales de ingeniería es casi siempre una situación no deseable por varias razones: se ponen en peligro vidas humanas, se causan perdidas económicas y se interfiere con la disponibilidad de productos y servicios, entre algunas otras. Aun cuando las causas de la rotura y el comportamiento de los materiales sean conocidos, la prevención de fallos es difícil de garantizar. Las causas más comunes son la selección y procesado inapropiados de materiales, el diseño inadecuado del componente o su mala utilización. También se pueden dañar panes estructurales durante el servicio, de modo que la inspección periódica y la reparación o sustitución son críticas para el diseño seguro. Los conocimientos adecuados de ingeniería permiten anticipar y planificar un posible fracaso y, en caso de que se produzca la rotura, evaluar su causa y luego tomar las medidas adecuadas de prevención de incidentes en el futuro.

En este capítulo se tratan los siguientes temas: fractura simple (tanto en modo dúctil como frágil), fundamentos de mecánica de la fractura, ensayos de tenacidad de fractura, transición dúctil-frágil, fatiga y termofluencia. Estas discusiones incluyen mecanismos de fallo, técnicas de ensayo y métodos de prevención o control de fallo.

*Autoevaluación 10.1* Citar dos situaciones en las que la posibilidad de fallo es parte del diseño de un componente o producto.

(Respuesta en www.reverte.com/microsites/callister2e).

# Fractura

## 10.2 FUNDAMENTOS DE FRACTURA

Una *fractura simple* es la separación de un cuerpo en dos o más partes en respuesta a una tensión estática impuesta (es decir, constante o que varía lentamente con el tiempo) y a temperaturas bajas en relación con la temperatura de fusión del material. La fractura también puede ocurrir por fatiga (cuando se imponen esfuerzos cíclicos) y por fluencia lenta (deformación dependiente del tiempo, normalmente a temperaturas elevadas). Los temas sobre fatiga y fluencia lenta se tratan más adelante en este capítulo (Secciones 10.7 a 10.15). Aunque las tensiones aplicadas pueden ser de tracción, compresión, cizalladura o torsión (o combinaciones de estas), la presente discusión se limitará a las fracturas que resultan de cargas de tracción uniaxial. En los metales hay dos tipos de fractura posibles dúctil y frágil. La clasificación se basa en la capacidad de un material para experimentar deformación plástica. Los metales dúctiles presentan principalmente deformación plástica con gran absorción de energía antes de la rotura. Sin embargo, a una fractura frágil le acompaña poca o ninguna deformación plástica, y normalmente hay baja absorción de energía. Las curvas tensión-deformación para ambos tipos de fracturas se muestran en la Figura 8.13.

**fractura dúctil**

**fractura frágil**

*Dúctil y frágil* son términos relativos; el que una fractura en particular sea de un tipo u otro depende de la situación. La ductilidad puede ser cuantificada en términos de porcentaje de alargamiento (Ecuación 8.11) y porcentaje de reducción del área (Ecuación 8.12). Además, la ductilidad depende de la temperatura del material, de la velocidad de deformación y del estado de tensión. La tendencia de los materiales normalmente dúctiles a fallar de manera frágil se discute en la Sección 10.6.

Cualquier proceso de fractura está compuesto de dos etapas -formación y propagación de la grieta- en respuesta a una tensión impuesta. El modo de fractura depende en gran manera del mecanismo de propagación de grietas. La fractura dúctil se caracteriza por la existencia de mucha deformación plástica en la proximidad de la grieta que avanza. Además, el proceso tiene lugar lentamente a medida que la grieta se extiende. Una grieta de este tipo normalmente se denomina *estable',* es decir, se resiste a extenderse a menos que haya un aumento de la tensión aplicada. Además, normalmente hay evidencia de deformación plástica apreciable en las superficies de fractura (p. ej., torsión y desgarro). Sin embargo, en la rotura frágil las grietas pueden extenderse muy rápidamente, acompañadas de muy poca deformación plástica. Las grietas de este tipo se denominan *inestables,* y la propagación de la grieta, una vez iniciada, continúa espontáneamente sin que se requiera un aumento en la magnitud de la tensión aplicada.

La fractura dúctil es casi siempre preferible a la fractura frágil por dos razones: en primer lugar, la fractura frágil se produce de repente y catastróficamente, sin ninguna advertencia; esto es una consecuencia de la propagación espontánea y rápida de la grieta. Sin embargo, en una fractura dúctil la presencia de deformación plástica es una evidencia de que la rotura es inminente, permitiendo que se tomen medidas preventivas. En segundo lugar, se requiere más energía de deformación para inducir una fractura dúctil, en la medida en que estos materiales son generalmente más tenaces. Muchas aleaciones metálicas son dúctiles bajo la acción de un esfuerzo de tracción aplicado, mientras que los cerámicos son típicamente frágiles y los polímeros pueden mostrar diversidad de comportamientos.

## 10.3 FRACTURA DÚCTIL

Las superficies de fractura dúctil tienen sus propios rasgos, tanto a nivel macroscópico como microscópico. La Figura 10.1 representa esquemáticamente dos perfiles macroscópicos característicos de fractura. La configuración mostrada en la Figura 10.Ir/ es característica de metales extremadamente blandos, tales como el oro y el plomo puros a temperatura ambiente, y de otros metales, polímeros y vidrios inorgánicos a temperaturas elevadas. Estos materiales altamente dúctiles se rompen cuando la cstricción se reduce prácticamente a un punto, mostrando prácticamente una reducción de área del 100%.

El tipo de perfil de fractura por tracción más común para metales dúctiles se representa en la Figura 10.1 *b,* donde la fractura está precedida sólo por una cantidad moderada de es-

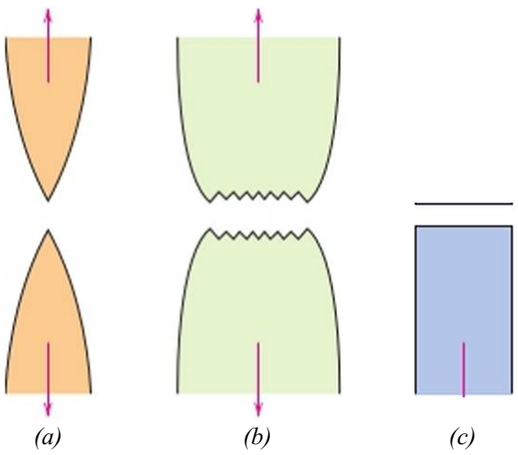



**Figura 10.1** *(a)* Fractura muy dúctil en la que las probetas de ensayo cstriccionan hasta un punto, *(b)* Fractura moderadamente dúctil después de cierta estricción. (c) Fractura frágil sin ninguna deformación plástica.

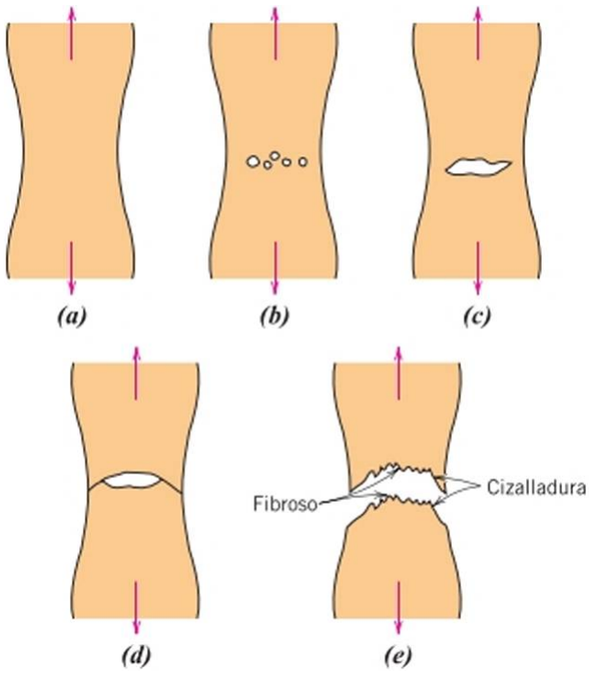



**Figura 10.2** Etapas en la fractura de copa y cono. («) Estricción inicial. *(b)* Formación de pequeñas cavidades, (c) Coalescencia de cavidades para formar una grieta, *(d)* Propagación de grietas, *(e)* Fractura final por cizallamiento a un ángulo de 45° respecto a la dirección de aplicación del esfuerzo. (De K. M. Ralis, T. H. Courtney y J. WuIlT. *Introduction to Materials Science and Engineering,* p. 468. Copyright © 1976 por John Wiley & Sons, New York. Reproducción autorizada por John Wiley & Sons, Inc.).

trícción. El proceso de fractura se produce normalmente en varias etapas (Figura 10.2). Al principio, después del inicio de la estricción, se forman pequeñas cavidades (microcavidadcs) o *microporos* en el interior de la sección transversal, como se indica en la Figura 10.2/?. A continuación, a medida que la deformación aumenta, estos microporos se agrandan y se agrupan para formar una grieta elíptica que tiene su eje mayor perpendicular a la dirección de aplicación del esfuerzo. La grieta continúa creciendo en una dirección paralela a su eje mayor por este proceso de coalescencia de microcavidades (Figura 10.2c). Por último, la fractura se produce por la rápida propagación de una grieta alrededor del perímetro exterior del cuello (Figura 10.2í7) mediante deformación por cizallamiento en un ángulo de aproximadamente 45° con el *eje de tracción,* ángulo en el que la tensión de cizalladura es máxima. Algunas veces, la fractura que tiene este contorno superficial característico se denomina *fractura de copa* y *cono,* porque una de las superficies de acoplamiento tiene forma de copa y la otra la de un cono. En este tipo de muestra fracturada (Figura 10.3«), la región interior central de la superficie tiene un aspecto irregular y fibroso, indicativo de la deformación plástica.

**Figura 10.3**
(«) Fractura en copa y cono en aluminio. *(b)* Fractura frágil en un acero medio en carbono.

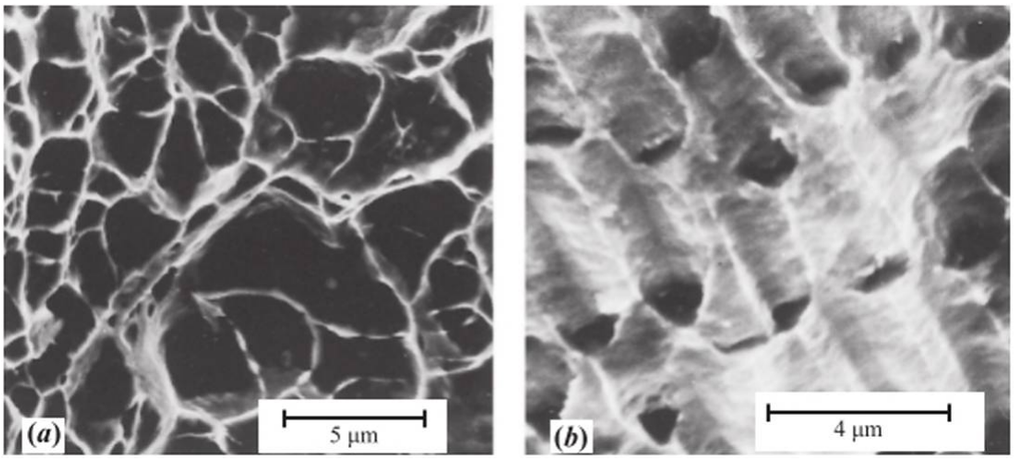



Figura 10.4 (a) Fractografia electrónica de barrido que muestra las microcavidades esféricas características de la fractura dúctil bajo cargas de tracción uniaxial. ><3300. (b) Fractografia electrónica de barrido que muestra microcavidades de forma parabólica, características de la fractura dúctil resultante de una carga de cizallamiento. *5000. (De R. W. Hertzberg, *Deformation and Fracture Mechantes of Engineering Materials,* 3ª edición. Copyright © 1989 por John Wiley & Sons, New York. Reproducción autorizada por John Wiley & Sons, Inc.).

### Análisis fractográficos

Información mucho más detallada sobre el mecanismo de fractura se puede obtener con un examen microscópico, normalmente mediante microscopía electrónica de barrido. Los análisis de este tipo se denominan *fradiográficos.* Para los exámenes fractográficos se prefiere el microscopio electrónico de barrido porque tiene mucha mejor resolución y profundidad de campo que el microscopio óptico; estas cualidades son necesarias para revelar las características topográficas de las superficies de fractura.

Cuando la región central fibrosa de una superficie de fractura de copa y cono se examina con el microscopio electrónico a grandes aumentos, se aprecia que consta de numerosos “hoyuelos” (o “dimples”) esféricos (Figura 10.4a); esta estructura es característica de la fractura resultante de una carga de tracción uniaxial. Cada hoyuelo es la mitad de un microporo que se ha formado y luego se ha separado durante el proceso de fractura. Las cavidades forman también el labio de cizalladura de la fractura de copa y cono a 45°. Sin embargo, estas serán alargadas o en forma de C, como se muestra en la Figura 10.4/?. Esta forma parabólica puede ser indicativa de la rotura por cizalladura. Además, pueden originarse otras características microscópicas en la superficie de fractura. Fractografias tales como las mostradas en las Figuras 10.4a y 10.4/? proporcionan información valiosa en los análisis de rotura, tales como el modo de fractura, el estado de tensión y el lugar de inicio de la grieta.

## 10.4 FRACTURA FRÁGIL

La fractura frágil se lleva a cabo sin ninguna deformación apreciable y por la propagación rápida de fisuras. La dirección de avance de la fisura es casi perpendicular a la dirección de la tensión de tracción aplicada y produce una superficie de fractura relativamente plana, como se indica en la Figura 10.1c.

Las superficies de fractura de materiales que se rompen de una manera frágil tienen patrones característicos: ausencia de cualquier signo de deformación plástica. Por ejemplo, en algunas piezas de acero se pueden formar una serie de marcas en forma de V, marcas “Chevron”, cerca del centro de la sección transversal de la fractura, que apuntan hacia el lugar de iniciación de la grieta (Figura 10.5a). Otras superficies de fractura frágil contienen líneas o crestas que irradian desde el origen de la grieta en un patrón en forma de abanico (Figura 10.5/?). A menudo, estos dos patrones son suficientemente gruesos como

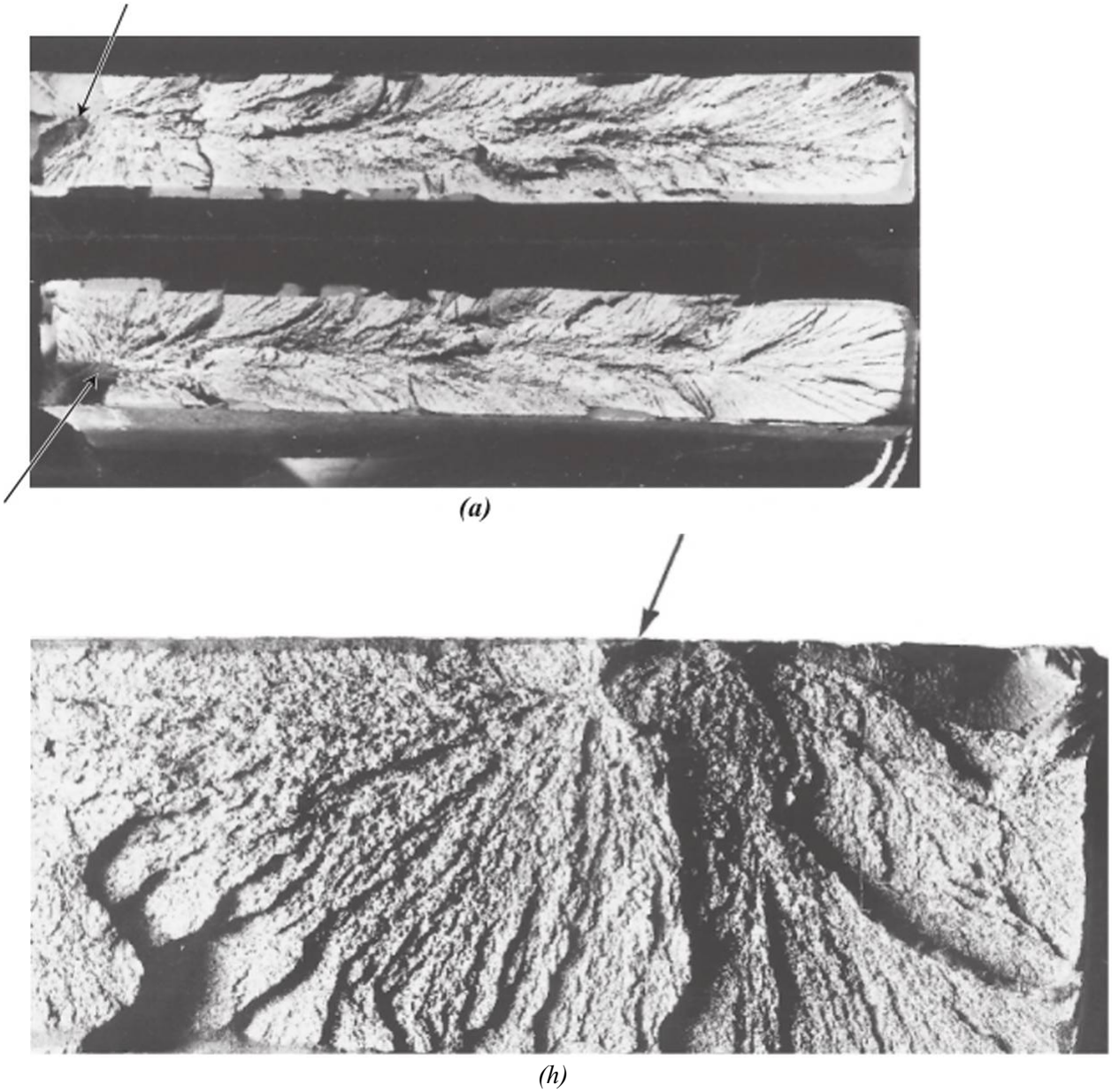



Figura 10.5 (a) Fotografía que muestra las marcas en forma de V con salientes y entrantes característicos de la fractura frágil. Las flechas indican el origen de la grieta. Tamaño real, aproximadamente, *(h)* Fotografía de una superficie de fractura frágil que muestra crestas radiales en forma de abanico. La flecha indica el origen de la grieta. Aproximadamente *2. [(a) De R. W. Hcrtzberg, *Deformation and Fracture Mechanics of Engineering Materials,* 3ª edición. Copyright © 1989 por John Wiley & Sons, New York. Reproducción autorizada por John Wiley & Sons. Ine. Fotografía cortesía de Roger Slutter. Lehigh University, (6) De D. J. Wulpi, *Understanding ìlow Components Fail,* 1985. Reproducción autorizada por ASM International. Materials Park, OH.]

para distinguirse a simple vista. Para metales muy duros y de grano fino, no hay un patrón visible de fractura. La fractura frágil en materiales amorfos, tales como vidrios cerámicos, proporciona una superficie relativamente lisa y brillante.

En la mayoría de los materiales cristalinos frágiles, la propagación de fisuras corresponde a la rotura sucesiva y reiterada de enlaces atómicos a lo largo de planos cristalográficos determinados (Figura 10.6a), proceso denominado exfoliación, escisión o *clivaje.* Este tipo de fractura se conoce como transgranular (o *transcristalina)* debido a que las grietas de fractura pasan a través de los granos. Macroscópicamente, la superficie de fractura puede tener una textura granulada o facetada (Figura 10.3/?) como resultado de cambios en la orientación de los planos de exfoliación de un grano a otro. Esta característica de clivaje se aprecia con más detalle en la micrografía electrónica de barrido de la Figura 10.66.

fractura transgranular

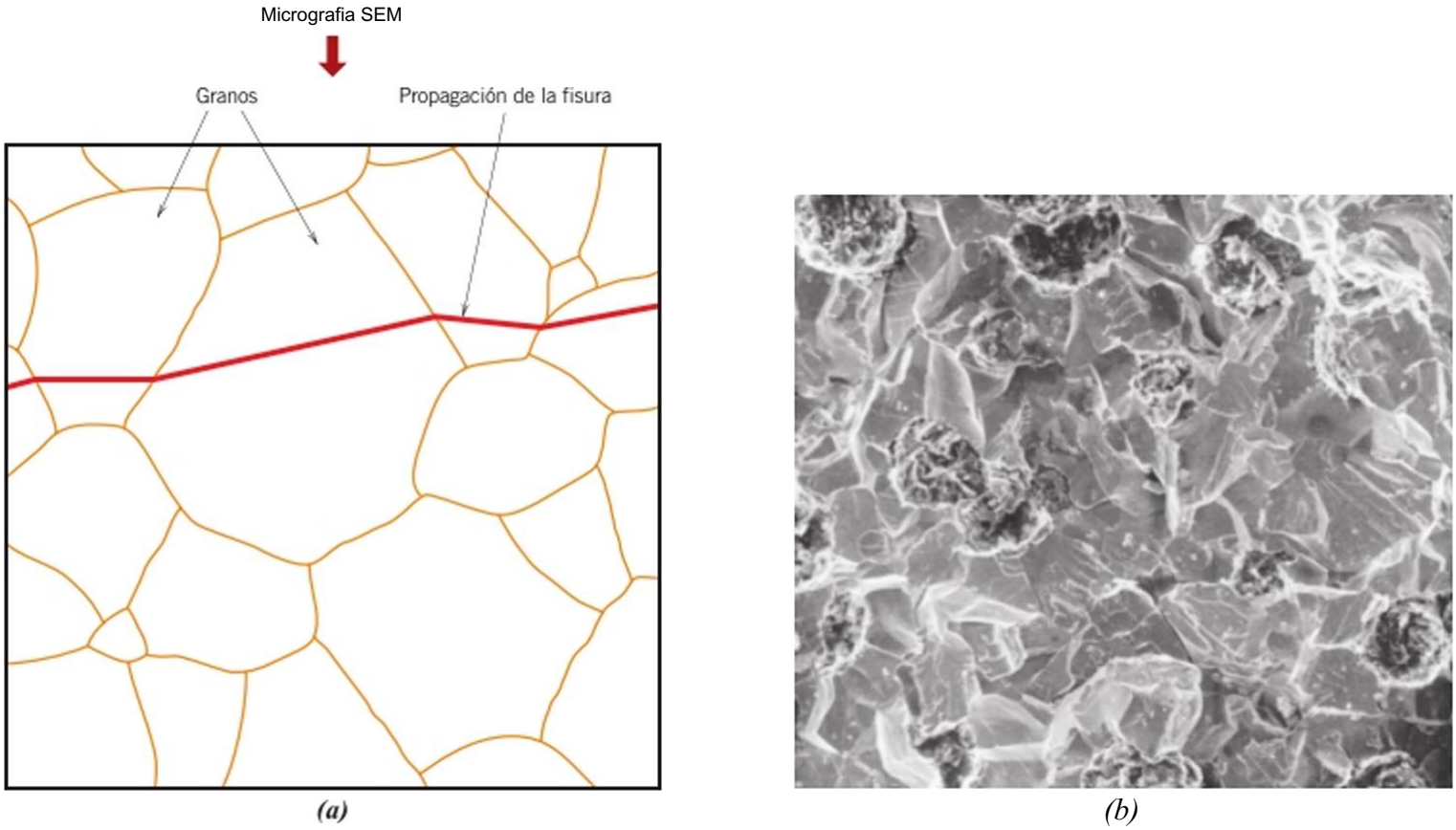



Figura 10.6 (a) Esquema del perfil de la sección transversal que muestra la propagación de grietas a través del interior de los granos para fractura transgranular, (/>) Fractografia electrónica de barrido de una fundición dúctil que muestra una superficie de fractura transgranular. Aumentos desconocidos. [Figura (ó) de V. J. Colangelo y F. A. Hciscr, *Analysis of Metallurgical Failures,* 2ª edición. Copyright © 1987 por John Wiley & Sons, New York. Reproducción autorizada por John Wilcy & Sons, Inc.].

fractura intergranular

En algunas aleaciones, la propagación de fisuras se produce a lo largo de los límites de grano (Figura 10.7a) y esta fractura se denomina intergranular. La Figura 1*0.7 b* es una micrografía electrónica de barrido que muestra una fractura intergranular típica, en la que se puede apreciar la naturaleza tridimensional de los granos o cristales. Este tipo de fractura normalmente aparece después de procesos de fragilización o debilitamiento de los límites de grano.

## 10.5 PRINCIPIOS DE MECÁNICA DE LA FRACTURA[1]

mecánica de la fractura

La fractura frágil de materiales que normalmente son dúctiles, tales como la mostrada en la Figura *b* de apertura del capítulo (del petrolero), ha puesto de manifiesto la necesidad de una mejor comprensión de los mecanismos de fractura. Exhaustivas investigaciones durante el siglo pasado han permitido evolucionar en el campo de la mecánica de la fractura. El conocimiento adquirido permite la cuantificación de las relaciones entre las propiedades del material, el nivel de tensión, la presencia de defectos generadores de fisuras y los mecanismos de propagación. La ingeniería de diseño dispone así de herramientas para anticipar y prevenir los fallos estructurales. La presente discusión se centra en algunos de los principios fundamentales de la mecánica de la fractura.

[1]Una discusión más detallada de los principios de la mecánica de la fractura se encuentran en la Sección M.4 del módulo de ayuda Mechanical Engineering Online Support Module, disponible en inglés en www.reverte.com/microsites/callister2e.

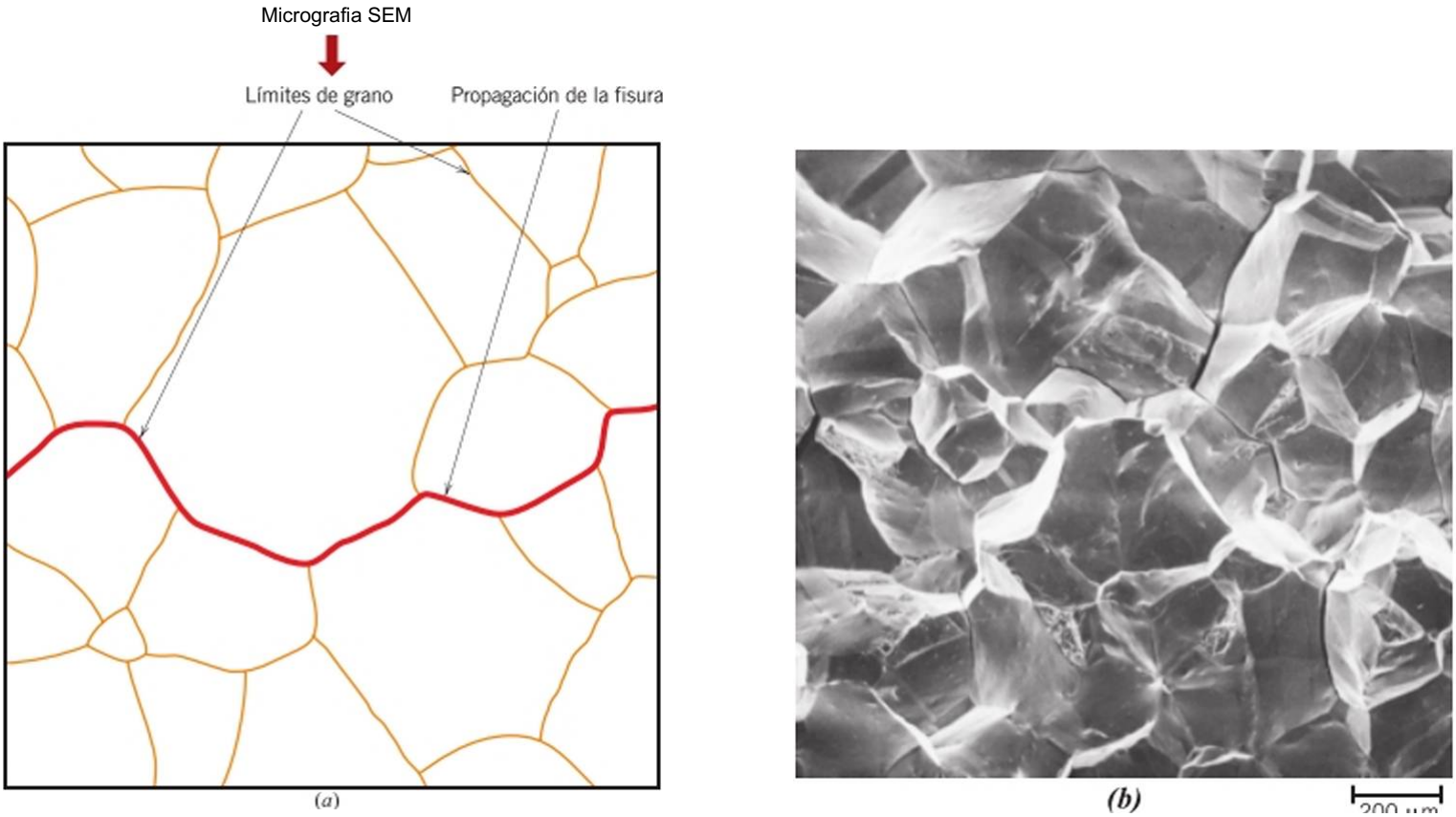



Figura 10.7 *(a)* Esquema del perfil de la sección transversal que muestra la propagación de grietas a lo largo de los límites de grano en una fractura intergranular, *(b)* Fractografía electrónica de barrido que muestra una superficie de fractura intergranular. >=50. [Figura (/>) reproducida con autorización de *ASM Handbook,* Vol. 12, *Fractography,* ASM International, Materials Park, OH, 1987].

## Concentración de tensiones

Los valores de resistencia a rotura medidos en la mayoría de los materiales son significativamente inferiores a los previstos por los cálculos teóricos basados en las energías de enlace atómico. Esta discrepancia se explica por la presencia de defectos o grietas microscópicos que siempre existen, en condiciones normales, en la superficie y en el interior de un material. Estos defectos son un detrimento para la tenacidad de fractura debido a que la tensión aplicada puede ser amplificada o concentrada en la punta, y la magnitud de esta amplificación dependerá de la orientación y geometría de la grieta. Este fenómeno se demuestra en la Figura 10.8, como un perfil de tensión a través de una sección transversal que contiene una grieta interna. Según se indica en este perfil, la magnitud de esta tensión localizada disminuye con la distancia de la punta de la grieta. En las posiciones alejadas, la tensión es sólo la tensión nominal <$F_0$, O la carga aplicada dividida por el área de la sección transversal de la probeta (perpendicular a esta carga). Estos defectos internos, debido a su capacidad para amplificar una tensión aplicada en su entorno local, suelen denominarse concentradores de tensión.

**concentrador de tensiones**

Si se supone que una grieta tiene forma elíptica y que está orientada con el eje mayor, perpendicular a la tensión aplicada, la tensión máxima en la punta de la grieta, <7"" puede ser aproximada por

Cálculo de la tensión máxima a tracción en el fondo de la grieta

$$\sigma_m = 2\sigma_0\left(\frac{a}{\rho}\right)^{1/2} \tag{10.1}$$

donde $a_0$ es la magnitud de la tensión nominal de tracción aplicada,/; es el radio de curvatura de la punta de la grieta (Figura 10.8«) y *a* representa la longitud de una grieta superfi-

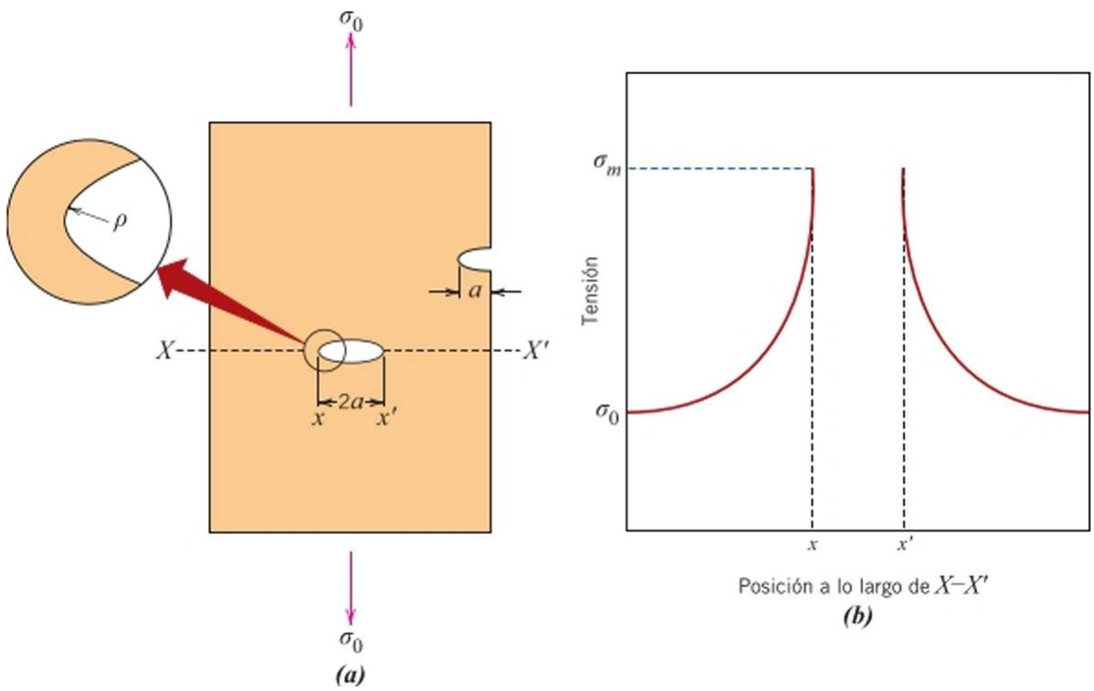



Figura 10.8 («) Geometría de las grietas superficial c interna, (ó) Esquema del perfil de tensiones a lo largo de la linca *X-X'* en (a), mostrando la amplificación de tensión en las posiciones cercanas a la punta de la grieta.

cial, o la semilongitud de una grieta interna. Para una mierogrieta relativamente larga, con un radio de curvatura pequeño, el factor (fl/p)[12] puede ser muy grande. Esto conduce a un valor de $o_m$ que es muchas veces el valor de $cr_0$.

A veces el cociente se denomina *factor de concentración de tensiones*

$$K_t = \frac{\sigma_m}{\sigma_0} = 2\left(\frac{a}{\rho}\right)^{1/2}$$

que es simplemente una medida del grado de amplificación de la tensión en la punta de una grieta.

Es preciso considerar que la amplificación de la tensión no se limita a estos defectos microscópicos, sino que puede ocurrir también en las discontinuidades macroscópicas internas (p. cj., poros o inclusiones), bordes afilados, arañazos y entallas.

Además, el efecto de un concentrador de tensiones es más significativo en materiales frágiles que en dúctiles. Para un metal dúctil, la deformación plástica se produce cuando la tensión máxima supera el límite elástico. Esto conduce a una distribución más uniforme de la tensión en las proximidades del concentrador de tensiones y al desarrollo de un factor máximo de concentración de tensión inferior al valor teórico. Esta fluencia plástica y la redistribución de la tensión asociada no se producen de manera apreciable alrededor de defectos y discontinuidades en los materiales frágiles; por tanto, esencialmente la concentración de tensiones que resulta es la teórica.

Utilizando los principios de mecánica de la fractura es posible demostrar que la tensión crítica $cr_c$ requerida para la propagación de una fisura en un material frágil se describe mediante la expresión

Tensión critica de propagación de fisuras en un material frágil

1/2

<7. (10.3)

donde $E$ es el módulo de elasticidad, es la energía de superficie específica $y$ $a$ es la semilongitud de una grieta interna.

Todos los materiales frágiles contienen una cantidad de grietas pequeñas y defectos con variedad de tamaños, geometrías y orientaciones. Cuando la magnitud de una tensión de tracción en la punta de uno de estos defectos excede el valor de la tensión crítica, se forma una grieta y luego se propaga, produciendo la fractura. Se han creado sólidos metálicos y cerámicos de pequeño tamaño *(whiskers)* prácticamente libres de defectos, que presentan valores de resistencia de rotura que se aproximan a los valores teóricos.

## PROBLEMA RESUELTO 10.1

### Cálculo de la longitud del defecto máximo

Una placa relativamente grande de vidrio se somete a un esfuerzo de tracción de 40 MPa. Si la energía de superficie específica y el módulo de elasticidad para este vidrio son 0,3 J/m$^2$ y 69 GPa, respectivamente, determinar la longitud máxima del defecto superficial que puede existir sin que se produzca rotura/fractura.

*Solución*

Para resolver este problema es necesario emplear la Ecuación 10.3. Reordenando esta expresión de modo que *a* sea la variable dependiente y considerando que $a$ = 40 MPa, $y_s$ = 0,3 J/m$^2$ y $E$ = 69 GPa, se tiene que

$$\text{“} = \text{—ñ}a$$

$$(2)(69 \times 10\text{’N/m}^2)(0{,}3 \text{ N/m})$$

$$\text{p}(40 \times 10^6\text{N/m}^2)^2$$

$$= 8{,}2 \times 10\text{″ m} = 0{,}0082 \text{ min} = 8{,}2 \text{ jxm}$$

## Tenacidad de fractura

Utilizando los principios de la mecánica de la fractura se ha desarrollado una expresión que relaciona el esfuerzo crítico para la propagación de grietas ($a_r$) y la longitud de la grieta (a) según.

Tenacidad de fractura: dependencia de la tensión critica para propagación de fisuras y la longitud de la grieta

$$K_c = Ya_c\text{^}na \tag{10.4}$$

tenacidad de fractura

En esta expresión $K_c$ es la tenacidad de fractura, una propiedad que es una medida de la resistencia de un material a la rotura frágil cuando se halla presente una grieta. Las unidades de $K_c$ son inusuales: MPa Vrn . En esta expresión. Tes un parámetro o función adimensional que depende tanto del tamaño de la grieta y de la muestra como de la geometría, así como del tipo de aplicación de la carga.

En relación con T, para una muestra plana que contiene grietas con longitudes mucho más cortas que el ancho de la muestra, este parámetro tiene un valor próximo a la unidad. Por ejemplo, en una placa de anchura infinita con una grieta interna pasante (Figura 10.9a), $Y$ = 1,0, mientras que para una placa de anchura semiinfinita que contiene una grieta de longitud *a* en el borde (Figura 10.96), $Y$= 1,1. Las expresiones matemáticas para $Y$ se han determinado para una variedad de geometrías grieta-muestra, y a menudo son expresiones relativamente complejas.

Para muestras relativamente delgadas, el valor de $K_t$ depende del espesor de la muestra. Sin embargo, cuando el espesor de la muestra es mucho mayor que las dimensiones de la grieta, $K_c$ se vuelve independiente del espesor; y se genera la condición de deformación plana. Cuando una carga actúa sobre una grieta de la forma indicada en la Figura 10.9a,

deformación plana

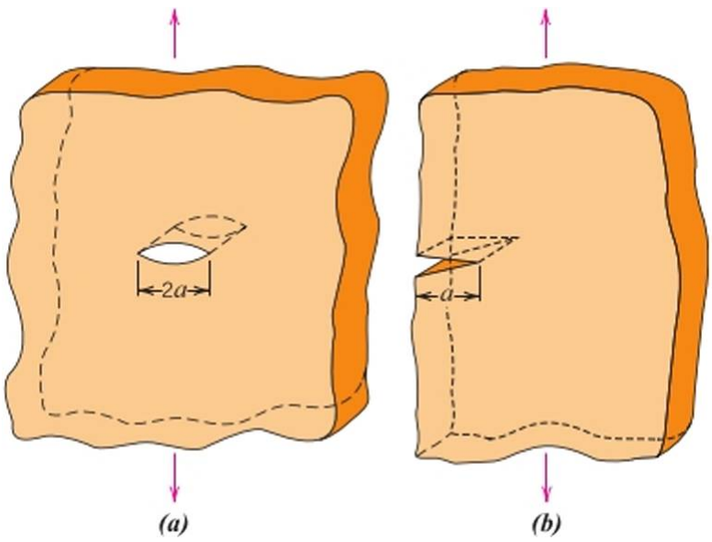



Figura 10.9 Representaciones esquemáticas de *(a)* una grieta interior en una plancha de anchura infinita y *(b)* una grieta en el borde de una plancha de anchura semiinfinita.

tenacidad de fractura en deformación plana

Tenacidad de fractura en deformación plana, para propagación de fisuras en modo I

sin ningún componente de deformación perpendicular a las caras delantera y trasera, se dan condiciones de *deformación plana.* El valor de $K_t$ para una muestra de gran espesor se conoce como tenacidad de fractura en deformación plana, $K_k$. y se define por

$$K_{/c} = Yo \,\backslash' ¡ra \tag{10.5}$$

En la mayoría de las situaciones la tenacidad de fractura se cita como $K_{/c}$. El subíndice / ("uno" en números romanos) para $K_k$. indica que la tenacidad de fractura en deformación plana es para propagación de fisuras en modo 1, como se ilustra en la Figura 10.10a.[2]

Los materiales frágiles, para los cuales no es posible una deformación plástica apreciable frente a una grieta que avanza, los valores de $K_k$. son bajos, por lo que estos materiales son vulnerables a la rotura catastrófica. Sin embargo, los valores de $K_k$. para materiales dúctiles son relativamente grandes. La mecánica de la fractura es especialmente útil en la predicción de rotura catastrófica para materiales que tienen ductilidades intermedias. En la Tabla 10.1 (y en la Figura 1.7) se presentan valores de tenacidad de fractura en deformación plana para diversos materiales; en la Tabla B.5, Apéndice B, se da una lista más amplia de valores de $Af_{/c}$.

La tenacidad de fractura en deformación plana $K_k$. es una propiedad del material fundamental que depende de muchos factores, especialmente de la temperatura, la velocidad de deformación y la microcstructura. La magnitud de $K_k$. disminuye al aumentar la vclo-

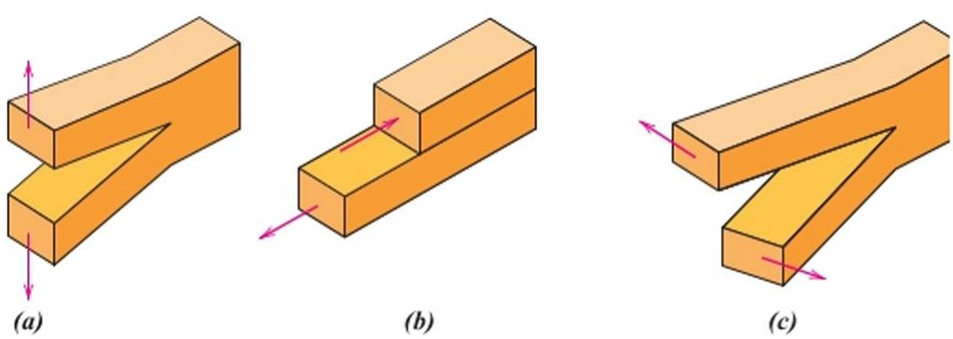



Figura 10.10 Tres modos de desplazamiento de las superficies de la grieta, *(a)* Modo I, de apertura o modo de tracción; *(b)* modo II, de deslizamiento; y (c) el modo 111, modo de desgarro.

[2]Los otros dos modos de desplazamiento de la grieta, indicados como II y III e ilustrados en las Figuras 10.10/> y 10.10c, también son posibles; sin embargo, el modo I es el que se produce con mayor frecuencia.

**Tabla 10.1**
Límite elástico a temperatura ambiente y tenacidad de fractura a temperatura ambiente en deformación plana, para una selección de materiales de ingeniería

| Material | Límite elástico MPa | */< MPa |
|---|---|---|
| | *Metales* | |
| Aleación de aluminio" (7075-T651) | 495 | 24 |
| Aleación de aluminio" (2024-T3) | 345 | 44 |
| Aleación de titanio" (TÍ-6AI-4V) | 910 | 55 |
| Acero" (4340 templado+revenido @ 260 °C) | 1640 | 50,0 |
| Acero" (4340 templado+revenido @ 425 °C) | 1420 | 87,4 |
| | *Cerámicos* | |
| Hormigón | — | 0,2-1,4 |
| Vidrio de sosa-cal | — | 0,7-0,8 |
| Oxido de aluminio | — | 2,7-5,0 |
| | *Polímeros* | |
| Poliestireno (PS) | — | 0,7-1,1 |
| Poli(metacrilato de metilo) (PMMA) | 53,8-73,1 | 0,7-1,6 |
| Policarbonato (PC) | 62,1 | 2,2 |

"Fuente: Reproducción autorizada de *Advanced Materials and Processes,* ASM International, © 1990.

cidad de deformación y al disminuir la temperatura. Además, la deformación en frío, la incorporación de elementos de aleación por solución sólida o la dispersión de precipitados, conlleva, en general, un endurecimiento y una mejora en la resistencia a la deformación, así como la correspondiente disminución en los valores de $K_{ic}$. Normalmente, $K_{ic}$ aumenta con la reducción del tamaño de grano, mientras la composición y otras variables microestructurales se mantienen constantes. En la Tabla 10.1 se incluyen valores de límite elástico para algunos de los materiales enumerados.

Para medir $K_{ic}$ se utilizan diversas técnicas de ensayo (Sección 10.6). Se puede utilizar prácticamente cualquier tamaño de probeta, si es coherente con el modo 1 de propagación de fisura, y se obtienen valores ajustados siempre que el parámetro $Y$ de la ecuación 10.5 sea correctamente determinado.

## Diseño basado en la mecánica de la fractura

Según las ecuaciones 10.4 y 10.5, se deben considerar tres variables en relación con la probabilidad de rotura de algunos componentes: la tenacidad de fractura ($K_c$) o tenacidad de fractura en tensión plana (Á\.), la tensión aplicada (<') y el tamaño del defecto (u), suponiendo que $Y$ tenga un valor determinado. En el diseño de un componente es importante primero decidir cuál de estas variables están comprometidas por la aplicación y cuáles están sujetas a las características de diseño. Por ejemplo, la selección del material (y, por tanto, $K_c$ o $K_h$.) depende a menudo de factores tales como la densidad (para aplicaciones en que se requiera reducción de peso) o las características de corrosión del medio ambiente. Alternativamente, el tamaño máximo de defecto admisible se mide o se especifica por las limitaciones de las técnicas de detección de defectos disponibles. Sin embargo, es preciso considerar que una vez delimitada cualquier combinación de dos de los parámetros anteriores, el tercero queda fijado (Ecuaciones 10.4 y 10.5). Por ejemplo, suponer que $K_{ic}$ y la magnitud de $a$ se especifican por las limitaciones de aplicación; en esc caso, la tensión de diseño (o crítica) rr$_c$ viene dada por

### Cálculo de la tensión de diseño

$$<?c = 7T = \frac{*/c}{Y\backslash 7ta} \qquad (10.6)$$

Tabla 10.2
Relación de diversas técnicas comunes de ensayos no destructivos

| Técnica | Localización del defecto | Sensibilidad del tamaño del defecto (mm) | Localización del ensayo |
|---|---|---|---|
| Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) | Superficie | >0,001 | Laboratorio |
| Líquidos penetrantes | Superficie | 0,025-0,25 | Laboratorio/en servicio |
| Ultrasonidos | Subsuperfieie | >0,050 | Laboratorio/en servicio |
| Microscopía óptica | Superficie | 0,1-0,5 | Laboratorio |
| Inspección visual | Superficie | >0,1 | Laboratorio/en servicio |
| Emisión acústica | Superficie/subsuperficie | >0,1 | Laboratorio/en servicio |
| Radiografías (rayos X rayos gamma) | Subsuperficie | >2% del espesor de la muestra | Laboratorio/en servicio |

Sin embargo, si el nivel de tensión y la tenacidad de fractura en tensión plana vienen fijados por las características de diseño, entonces el tamaño del defecto máximo permitido $a_c$ viene dado por

Cálculo del tamaño máximo de defecto permitido

$$a_c = \frac{1}{\pi}\left(\frac{K_{Ic}}{\sigma Y}\right)^2 \tag{10.7}$$

Se han desarrollado algunas técnicas de ensayos no destructivos (END) que permiten la detección y medición de defectos internos y superficiales.[3] Estas técnicas se utilizan para examinar los defectos que se encuentran en componentes estructurales en servicio y que podrían conducir a la rotura prematura. Además, los END se consideran una técnica de control de calidad en los procesos de fabricación. Como su nombre indica, estas técnicas no destruyen el material o estructura que está sometidos a examen. Algunos métodos de evaluación deben llevarse a cabo en un laboratorio y otros pueden ser adaptados para su uso en servicio. Diversas técnicas de END empleadas habitualmente se enumeran en la Tabla 10.2.[4]

Un ejemplo importante de la utilización de los END está vinculado a la detección de grietas y fugas en las paredes de oleoductos en zonas remotas, como Alaska. Los análisis por ultrasonidos se utilizan en combinación con un "robot analizador" que puede recorrer distancias relativamente largas dentro de una tubería.

## | EJEMPLO DE DISEÑO 10.1

### Especificaciones del material para un tanque esférico presurizado

Considerar un tanque esférico de paredes delgadas de radio $r$ y espesor $í$ (Figura 10.11) que puede ser utilizado como un recipiente a presión.

(a) Un diseño de un tanque de estas características requiere que se produzca fluencia del material de la pared, previa a la rotura, como resultado de la formación de una grieta de tamaño crítico y su rápida propagación subsiguiente. Por tanto, la deformación plástica de la pared puede ser observada y se puede liberar presión dentro del tanque antes de que se produzca un fallo catastrófico. En consecuencia, se requieren materiales que puedan tener grietas críticas con grandes

[3]En ocasiones se utilizan también los términos de *evaluación no destructiva* (END) c *inspección no destructiva* (IND).
[4]En la Sección M.5 del módulo de ayuda Mechanical Engineering Online Module, disponible en inglés en www.revcrte.com/microsites/callistcr2c, se analiza cómo se utilizan las técnicas END en la detección de fallas y grietas.

longitudes. En base a este criterio, clasificar las aleaciones de metales listados en la Tabla B.5, Apéndice B, según el tamaño crítico de fisura, de más larga a más corta.

(b) A menudo se utiliza un diseño alternativo en recipientes a presión que se denomina *fugas antes de rotura* (LBB, *leak-before-break).* A partir de los principios de la mecánica de la fractura, la idoneidad del componente se basa en la posibilidad de crecimiento de una grieta a través del espesor de la pared del vaso antes de que se produzca una propagación rápida de ésta (Figura 10.11). Por tanto, la grieta penetrará completamente la pared sin falla catastrófica, lo que permite su detección por la filtración de fluido a presión. Con este criterio, se toma un valor de longitud crítica de la grieta $a_c$ (es decir, la semilongitud total de la grieta interna) igual al espesor de la pared del recipiente z. Al considerar que $a_c$-$t$ en lugar de $a_c$=$tl2$, se asegura que la fuga de Huido se producirá antes de que ocurra una acumulación de presiones peligrosamente altas. Utilizando este criterio, clasificar las aleaciones de la Tabla B.5, Apéndice B. en cuanto a la presión máxima permisible.

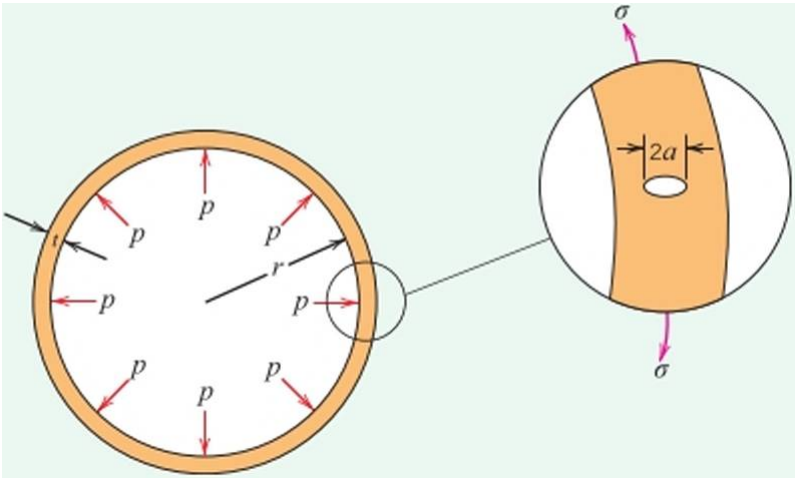



Figura 10.11 Diagrama esquemático que muestra la sección transversal de un tanque esférico que se somete a una presión interna *p* y que tiene una grieta radial de longitud 2« en su pared.

Para este recipiente esférico a presión, la tensión circunferencial de la pared *a* es una función de la presión *p* en el recipiente, el radio *r* y el espesor de la pared / de acuerdo con

$$a = \frac{}{2z} \tag{10.8}$$

Para ambas partes (a) y (b), se supone una condición de deformación plana.

*Solución*

(a) Para el primer criterio de diseño se desea que la tensión de la pared circunferencial sea menor que el límite elástico del material. La sustitución de <$r_v$ por ¿r en la ecuación 10.5 y la incorporación de un factor de seguridad *N* conduce a

$$K_{Ic} = Y\left(\frac{\sigma_y}{N}\right)\sqrt{\pi a_c} \tag{10.9}$$

donde $a_c$ es la longitud crítica de la grieta. Despejando $a_c$ se obtiene la siguiente expresión:

$$a_c = 4\text{-}(— Í \qquad (^{1010}\text{->}$$

Por lo tanto, la longitud crítica de la grieta es proporcional al cuadrado de $K_h/o_v$, que es la base para la clasificación de las aleaciones de la Tabla B.5. La clasificación se proporciona en la Tabla 10.3, donde se puede ver que el acero de medio carbono (1040) con el cociente mayor tiene la longitud de grieta crítica más larga y, por tanto, es el material más deseable según este criterio.

(b) Como se indicó anteriormente, el criterio de fugas antes de rotura se satisface cuando la semilongitud de la grieta interna es igual al espesor del recipiente a presión, es decir, cuando a = z. Sustituyendo ¿z = z en la Ecuación 10.5, se tiene

$$K_{lc} = Ya\ x\text{^}t \tag{10.11}$$

Tabla 10.3 Relación de varias aleaciones metálicas según la longitud crítica de fisura (criterio de plasticidad) para un recipiente presurizado esférico de paredes delgadas

| Malerial | (--) <mn" |
|---|---|
| Acero de medio carbono (1040) | 43,1 |
| Magnesio AZ3 IB | 19,6 |
| Aluminio 2024 (T3) | 16,3 |
| Titanio Ti-5AI-2,5Sn | 6,6 |
| Acero 4140 (templado+revenido a 482 °C) | 5,3 |
| Acero 4340 (templado+revenido a 425 °C) | 3,8 |
| Titanio TÍ-6AI-4V | 3,7 |
| Acero inoxidable 17-7PH | 3,4 |
| Aluminio 7075 (T651) | 2.4 |
| Acero 4140 (templado+revenido a 370 °C) | 1.6 |
| Acero 4340 (templado+revenido a 260 °C) | 0,93 |

Tabla 10.4 Relación de varias aleaciones metálicas según la presión máxima admisible (criterio de fugas antes de la rotura) para un recipiente presurizado esférico de paredes delgadas

| Material | $Kl$ (MPa-m) |
|---|---|
| Acero de medio carbono (1040) | 11,2 |
| Acero 4140 (templado-revenido a 482 °C) | 6,1 |
| Titanio Ti-5Al-2,5Sn | 5,8 |
| Aluminio 2024 (T3) | 5,6 |
| Acero 4340 (templado-revenido a 425 °C) | 5,4 |
| Acero inoxidable I7-7PH | 4,4 |
| Magnesio AZ31B | 3,9 |
| Titanio TÍ-6A1-4V | 3,3 |
| Acero 4140 (templado-revenido a 370 °C) | 2,4 |
| Acero 4340 (templado-revenido a 260 °C) | 1,5 |
| Aluminio 7075 (T65I) | 1,2 |

y de la Ecuación 10.8,

$$\text{'-£} \tag{10.12}$$

La tensión se sustituye por el límite elástico porque el tanque debe estar diseñado para contener la presión sin ceder; además, con la sustitución de la Ecuación 10.12 en la Ecuación 10.11, después una redistribución, se obtiene la siguiente expresión:

$$Y^2 nr' <7_V / \tag{10.13}$$

Por tanto, para algunos recipientes esféricos de radio /-, la presión máxima permisible de conformidad con este criterio de fugas antes de rotura es proporcional a $K^2_{I(}/<J_{v}$. En función de esta relación se clasifican los mismos materiales de antes en la tabla 10.4; como puede observarse, el acero de medio carbono contendrá las mayores presiones.

De las 11 aleaciones metálicas que figuran en la Tabla B.5, el acero de medio carbono ocupa el primer lugar tanto en base al criterio de fluencia como con el criterio de fugas antes de rotura. Por estas razones, cuando no necesitan ser consideradas condiciones extremas de temperatura y corrosión, muchos recipientes a presión están construidos de aceros de medio carbono.

## 10.6 ENSAYOS DE TENACIDAD DE FRACTURA

Se han diseñado diversas pruebas estandarizadas para medir los valores de tenacidad de fractura para materiales estructurales.[5] En los Estados Unidos estos ensayos son desarrollados por la ASTM. Los procedimientos y las configuraciones de probetas para la mayoría de los

-'Ver, p. ej., la norma ASTM E399, "Standard Test Method for Linear-Elastic Plane-Strain Fracture Toughnes $K_k$ of Metallic Materials". (Esta técnica de ensayos se describe en la Sección M.6 de Mechanical Engineering Online Module, www.reverte.com/microsites/callister2e.) Otras dos técnicas de determinación de la tenacidad de fractura son las normas AS TM E561-05E1, "Standard Test Method for K.-R Curve Determinations" y la norma ASTM El290-08, "Standard Test Method for Crack-Tip Opening Discplacement (CTOD) Fracture Toughness Measurement".

ensayos son relativamente complicados, y no se proporcionarán explicaciones detalladas. En resumen, para cada tipo de ensayo, la probeta (de geometría y tamaño determinados) contiene un defecto preexistente, por lo general una grieta aguda que ha sido generada. El equipo de ensayo aplica carga a la probeta a una velocidad especificada y mide también los valores de carga y de propagación de fisuras. Los datos son sujetos a análisis para asegurar que cumplen con los criterios establecidos antes de que los valores de tenacidad de fractura se consideren aceptables. La mayoría de los ensayos son para metales, pero también se han desarrollado algunos para cerámicas, polímeros y materiales compuestos.

## Ensayos de impacto

Antes del desarrollo de la mecánica de la fractura como una disciplina científica, se establecieron técnicas de ensayo de tenacidad al impacto para determinar las características de fractura de los materiales bajo la acción de cargas aplicadas a velocidades elevadas. Se estimó que los resultados de los ensayos de tracción convencionales (a bajas velocidades de aplicación de carga) no podían extrapolarse para predecir el comportamiento a fractura. Por ejemplo, a velocidades elevadas de aplicación de carga, en algunas circunstancias, metales que normalmente son dúctiles, fracturaban bruscamente y con muy poca deformación plástica. Se eligieron las condiciones de ensayo de impacto para representar los requerimientos más severos en relación con el potencial de fractura, a saber, (1) la deformación a una temperatura relativamente baja, (2) una alta velocidad de deformación y (3) un estado de tensión triaxial (que puede ser inducido por la presencia de una entalla).

ensavosCharpy e Izod

energía de impacto

Se utilizan dos ensayos estandarizados,[6] Charpy e Izod, para medir la energía de impacto (a veces también denominada *tenacidad a la entalla, notch toughness).* El ensayo Charpy-V (Charpy-V Notch, CVN) es la técnica de ensayo más común en los Estados Unidos. En ambos tipos de ensayo, la probeta tiene forma de una barra de sección transversal cuadrada, en la que se mecaniza una entalla en V (Figura 10.12a). El equipo de ensayo necesario se ilustra esquemáticamente en la Figura 10.12/). La carga se aplica en forma de un golpe (impacto) de un péndulo liberado desde una posición a una altura *h* fija. La probeta se coloca en la base, como se muestra. Al dejar caer el péndulo, el filo de la cuchilla montada sobre el borde del péndulo impacta y fractura la muestra por la zona de la entalla, que actúa como un concentrador de tensiones a esta elevada velocidad de impacto. El péndulo continúa su trayectoria, llegando a una altura máxima //′, que es menor que *h.* La absorción de energía, calculada a partir de la diferencia entre *h* y //′, es una medida de la energía de impacto. La diferencia principal entre las técnicas Charpy c Izod se encuentra en la forma de sostener la probeta, como se ilustra en la Figura 10.12/). Se denominan *ensayos de impacto* debido a la forma de aplicación de la carga. Algunas variables, como el tamaño y la forma de la probeta, así como la configuración y profundidad de la entalla, influyen en los resultados de las pruebas.

Tanto la tenacidad de fractura en deformación plana como estos ensayos de impacto se han utilizado para determinar las propiedades a fractura de los materiales. Los primeros son de carácter cuantitativo, en los que se determina una propiedad determinada del material (es decir, $7f_{/t}$.). Los resultados de los ensayos de impacto, sin embargo, son más cualitativos y de poca utilidad para fines de diseño. Los valores de energías de impacto son de interés principalmente en un sentido relativo, para establecer comparaciones (los valores absolutos son de poca importancia). Se ha intentado correlacionar valores de tenacidad de fractura en deformación plana y energías CVN, con poco éxito. Los ensayos de tenacidad de fractura en tensión plana no son tan fáciles de realizar como los ensayos de impacto y, además, el equipo y las probetas son más caros.

## Transición dúctil-frágil

transición dúctil a frágil

Una de las funciones principales de Los ensayos Charpy e Izod es determinar si un material experimenta una transición dúctil a frágil con la disminución de la temperatura y, si es así, en qué intervalo de temperaturas ocurre. Como se puede observar en la fotografía del

[6]Norma ASTM E23, "Standard Test Methods for Notched Bar Impact Testing of Metallic Materials."

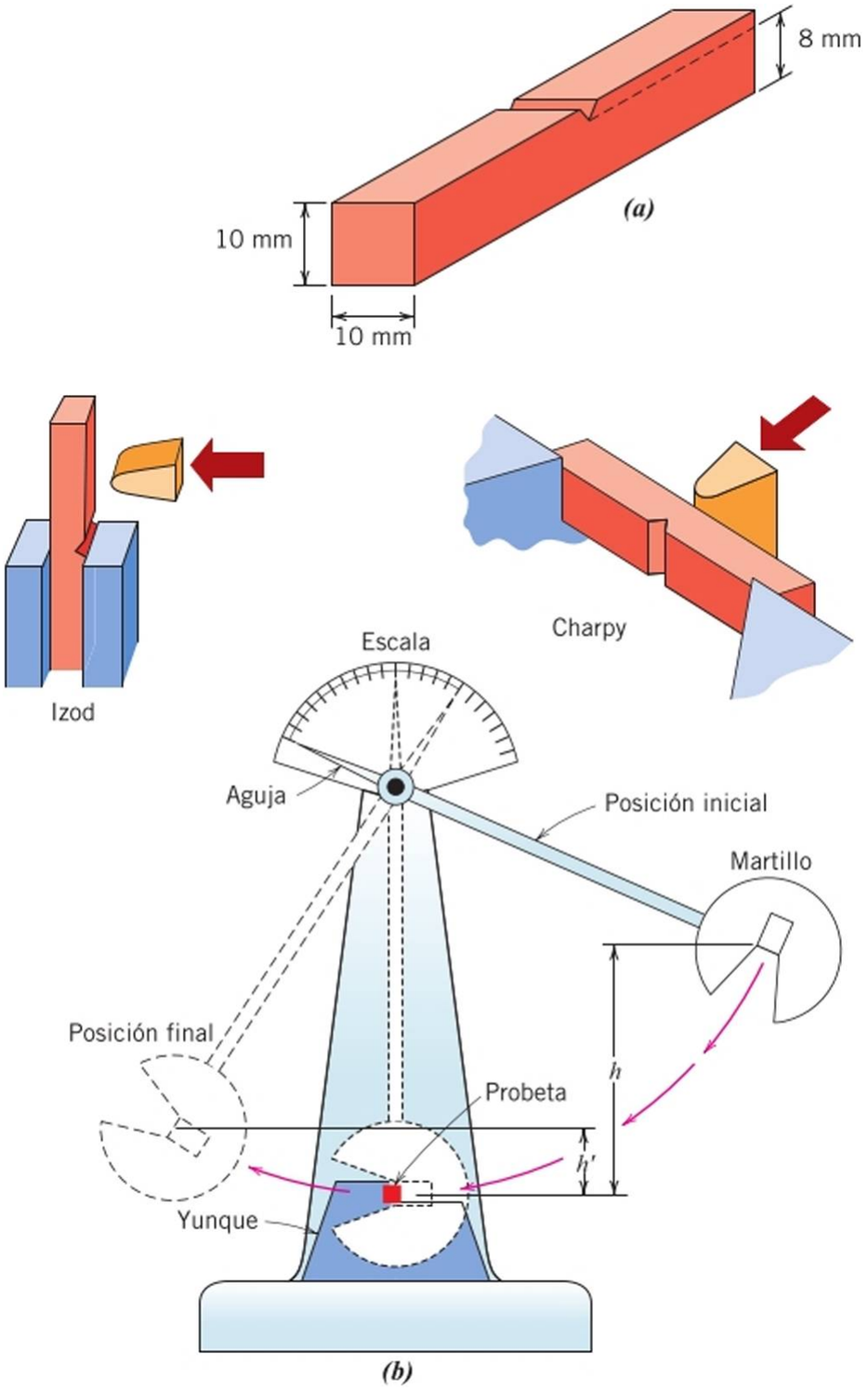



Figura 10.12 («) Probetas utilizadas en ensayos de impacto Charpy e Izod. (/>) Esquema de un equipo de ensayo de impacto. El martillo se libera desde la altura *h* e impacta sobre la muestra; la energía invertida en la fractura se refleja en la diferencia entre *h* y la altura de balanceo *h'*. La colocación de las probetas, tanto para el ensayo Charpy como en las pruebas Izod, se muestra también. [Figura (/>) adaptada de H. W. Haydcn, W. G. Moffatt y J. Wulff. *The Structure and Properties of Materials,* Vol. III, *Mechanical Behavior,* p. 13. Copyright © 1965 por John Wiley & Sons, New York].

petrolero fracturado al inicio de este capítulo (la nave de transporte se muestra también en la Figura 1.3), los aceros utilizados pueden exhibir esta transición de dúctil a frágil con consecuencias desastrosas. Esta transición está relacionada con la dependencia de la temperatura de la energía absorbida en el impacto. Para un acero al carbono esta transición se representa por la curva ***A*** en la Figura 10.13. A temperaturas elevadas, ios valores de energía CVN son relativamente grandes, lo que corresponde a un modo de fractura dúctil. A medida que disminuye la temperatura, la energía de impacto cae repentinamente en un intervalo de temperatura relativamente estrecho, por debajo del cual la energía tiene un valor constante pero pequeño, es decir, el modo de fractura es frágil.

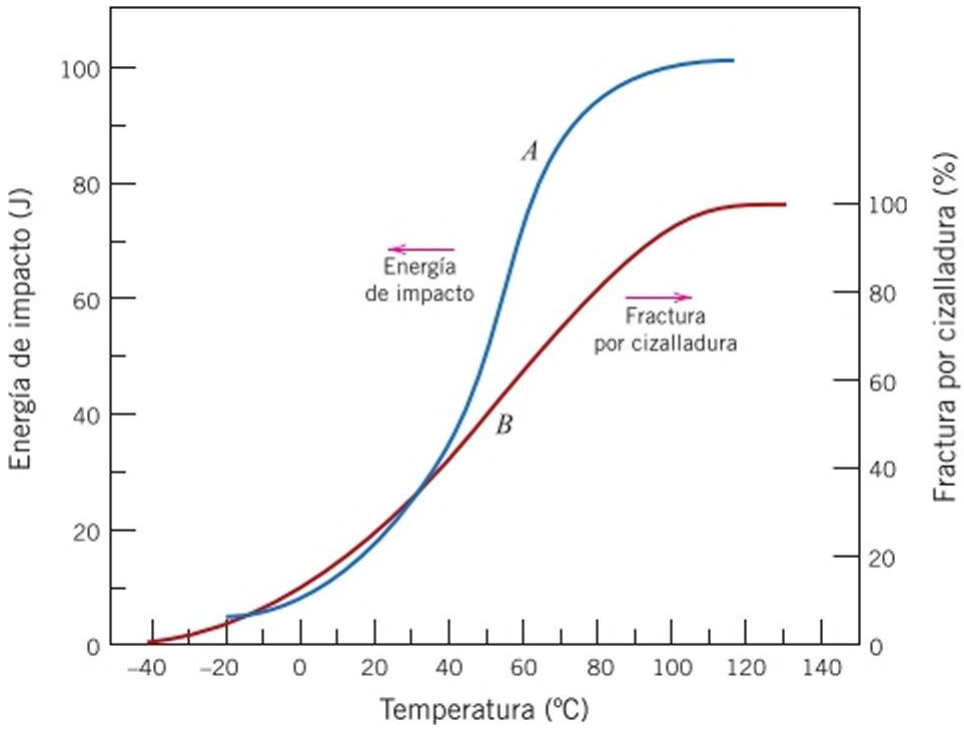



**Figura 10.13** Dependencia de la energía de impacto Charpy V (curva A) y del porcentaje de fractura por cizalladura (curva B) con la temperatura para un acero A283. (Reproducción de *Welding Journal,* con autorización de American Welding Society).

Alternativamente, el aspecto de la superficie de fractura es indicativo de la naturaleza de la fractura y se puede usar en la determinación de la temperatura de transición. En la fractura dúctil esta superficie aparece fibrosa o mate (o con características de cizalladura), como en la muestra de acero de la Figura 10.14, que se ensayó a 79 °C. Por el contrario, las superficies totalmente frágiles tienen un textura granular (brillante) o características de clivajc, como la muestra ensayada a 59 °C de la Figura 10.14. En la transición dúctil-frágil existen características de ambos tipos (en la Figura 10.14 se muestran los resultados de probetas ensayadas a -12 °C, 4 °C, 16 °C y 24 °C). Con frecuencia, el porcentaje de fractura por cizalladura se representa como una función de la temperatura (curva *13* en la Figura 10.13).

En muchas aleaciones existe un intervalo de temperaturas para las que se produce transición de dúctil a frágil (Figura 10.13); esto representa algunas dificultades para determinar un solo valor de temperatura de transición dúctil a frágil. No se ha establecido un criterio específico y, así, esta temperatura se define a menudo como la temperatura a la que la energía CVN alcanza un determinado valor (p. cj., 20 J), o la apariencia de fractura correspondiente (p. cj., 50% de fractura fibrosa). La situación se complica aún más por el hecho de que para cada uno de estos criterios se pueda medir una temperatura de transición diferente. Tal vez la temperatura de transición más conservadora es aquella en la que la superficie de fractura es 100% fibrosa; en base a esto, para la aleación de acero de la Figura 10.13 la temperatura de transición es de aproximadamente 110 °C.

Las estructuras construidas a partir de aleaciones que presentan este comportamiento dúctil-frágil sólo deben utilizarse a temperaturas por encima de la temperatura de transición para evitar la rotura frágil y catastrófica. Ejemplos clásicos de este tipo de rotura se examinaron en los Contenidos Innovadores del Capítulo 1. Durante la Segunda Guerra Mundial,

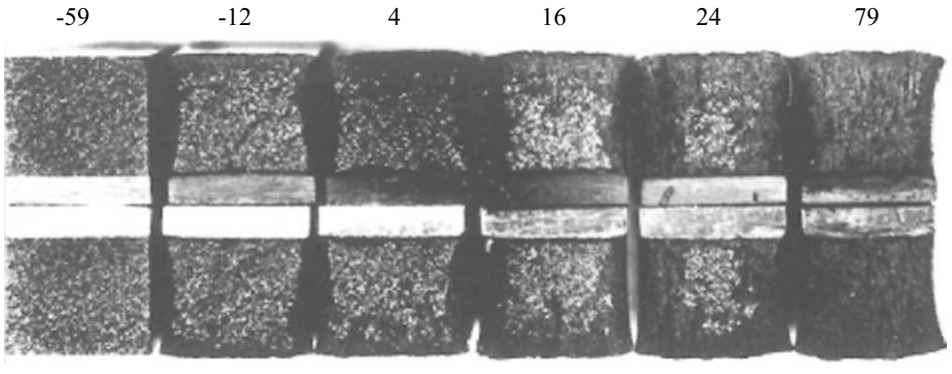



**Figura 10.14** Fotografía de superficies de fractura de probetas Charpy V de acero A36 ensayadas a las temperaturas indicadas (en °C). (De R. W. Hertzberg, *Deformation and Fracture Mechanics of Engineering Materials,* 3ª edición, Fig. 9.6, p. 329. Copyright © 1989 por John Wiley & Sons, Inc., New York. Reproducción autorizada por John Wiley & Sons, Inc.).

varios barcos de transporte construidos con soldaduras, *y* que estaban lejos de las áreas de combate, de repente se partieron por la mitad. Los barcos fueron construidos con un tipo de acero que presentaba una resistencia adecuada según las pruebas de tensión a temperatura ambiente. La fractura frágil ocurrió a temperaturas ambiente relativamente bajas, en torno a 4 °C, en las proximidades de la temperatura de transición de la aleación. Cada grieta se originó en algún punto de concentración de tensiones, probablemente en un borde o un defecto de fabricación y, a continuación, se propagó alrededor del cuerpo de la nave.

Además de la transición de dúctil a frágil representada en la Figura 10.13, se han observado otros dos tipos generales de comportamiento de energía de impacto frente a la temperatura, que se representan esquemáticamente por las cunas superior c inferior de la Figura 10.15. En la Figura se puede observar que los metales FCC de baja resistencia (algunas aleaciones de aluminio y cobre) y la mayoría de los metales HCP no experimentan transición de dúctil a frágil (comportamiento correspondiente a la cun a superior de la Figura 10.15) y retienen las energías de alto impacto (es decir, se mantienen tenaces) al disminuir la temperatura. Para los materiales de alta resistencia (p. cj., aceros de alta resistencia y aleaciones de titanio) la energía de impacto también es relativamente insensible a la temperatura (comportamiento correspondiente a la curva inferior de la Figura 10.15); sin embargo, estos materiales son también muy frágiles, como reflejan sus bajas energías de impacto. La transición característica de dúctil a frágil está representada por la cun a del centro de la Figura 10.15. Como se ha señalado, este comportamiento se da típicamente en los aceros de baja resistencia con estructura cristalina BCC.

En estos aceros de baja resistencia, la temperatura de transición es sensible tanto a la composición de la aleación como a la microestructura. Por ejemplo, la disminución del valor medio de tamaño de grano induce un descenso en la temperatura de transición. Por tanto, el afino del tamaño de grano provoca endurecimiento (Sección 9.8) y aumento de la tenacidad. En contraste, el aumento del contenido de carbono, aunque aumenta la resistencia de los aceros, también aumenta su transición CVN, como se indica en la Figura 10.16.

La mayoría de las cerámicas y polímeros experimentan también una transición dúctil-frágil. Para los materiales cerámicos, la transición se produce sólo a temperaturas elevadas, normalmente por encima de 1000 °C. Este comportamiento en relación con los polímeros se discute en la Sección 15.6.

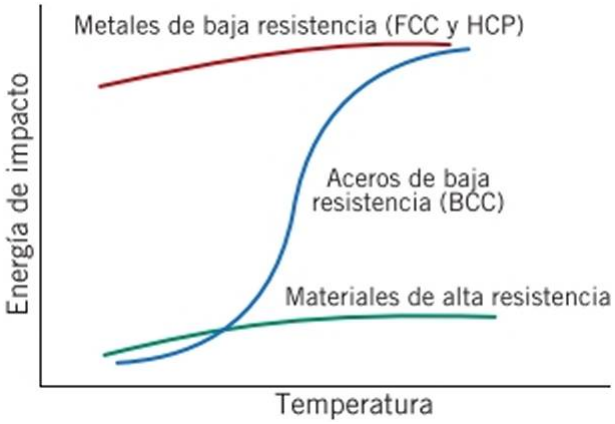



**Figura 10.15** Curvas esquemáticas para la tres tipos generales de energía de impacto frente a la temperatura.

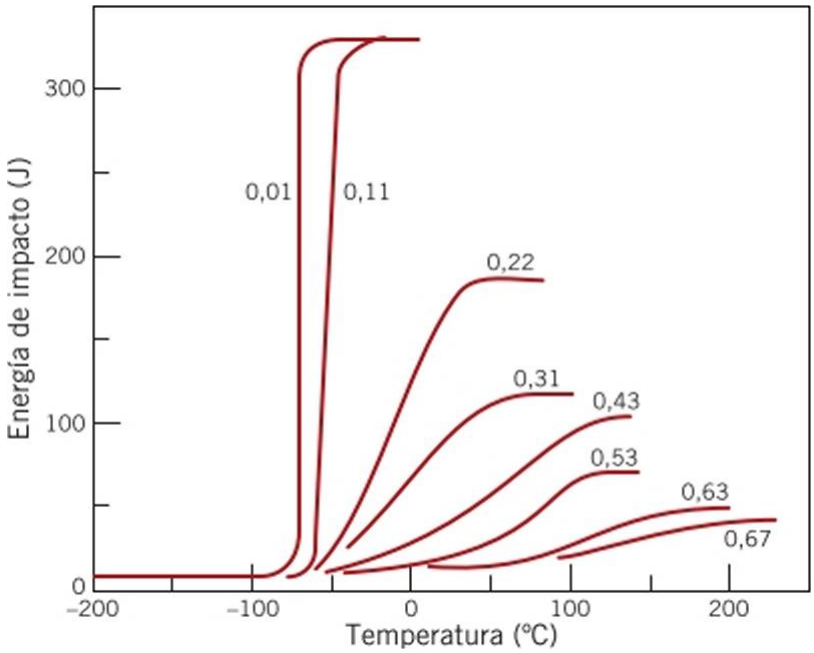



**Figura 10.16** Influencia del contenido de carbono de un acero en las curvas de energía de impacto frente a la temperatura para probetas Charpy entalladas en V. (Reproducción autorizada por ASM International, Materials Park, OH 44073-9989, USA.; J. A. Reinbolt y W. J. Harris, Jr., "Effect of Alloying Elements on Notch Toughness of Pcarlitic Steels", *Transactions of ASM,* Vol. 43, 1951).

# Fatiga

fatiga

La fatiga es una forma de rotura que se produce en estructuras sometidas a esfuerzos dinámicos y fluctuantes (p. ej., puentes, aviones, componentes de maquinaria). En estas circunstancias es posible que la rotura se produzca a un nivel de tensión considerablemente inferior al límite elástico o a la resistencia a tracción para una carga estática. Se usa el términoyaf/ga porque este tipo de fallo normalmente ocurre después de un largo período de tensión repetida o cíclica. La fatiga es importante, ya que es la principal causa de rotura en los metales, y se estima que puede ser la causa de aproximadamente el 90% de las roturas de componentes metálicos; los polímeros y cerámicos (excepto vidrios) son también susceptibles a este tipo de rotura. Además, la fatiga es catastrófica e insidiosa, ya que se produce súbitamente y sin previo aviso.

La fractura por fatiga es frágil por naturaleza, incluso en metales que son dúctiles habitualmcntc se produce muy poca (o ninguna) deformación plástica bruta asociada con la rotura. El proceso ocurre por la iniciación y propagación de grietas, y generalmente la superficie de fractura es perpendicular a la dirección de un esfuerzo de tracción aplicado.

## 10.7 TENSIONES CÍCLICAS

La tensión aplicada puede ser axial (tensión-compresión), de flexión o de torsión. En general, son posibles estos tres modos de tensión fluctuantc-ticmpo. Uno está representado esquemáticamente en la Figura 10.17« por una variación regular sinusoidal con el tiempo, donde la amplitud es simétrica alrededor de un nivel medio de tensión cero, p. ej., alternando desde una tensión de tracción máxima ($<7_{nuix}$) a una tensión de compresión mínima ($«_{min}$) de igual magnitud; esto se denomina *ciclo simétrico de tensión invertida.* Otro tipo, llamado *ciclo de tensión repetida,* se ilustra en la Figura 10.176; los máximos y mínimos son asimétricos en relación con el nivel de tensión cero. Finalmente, el nivel de tensión puede variar aleatoriamente en amplitud y frecuencia, como se ejemplifica en la Figura 10.17c.

En la Figura 10.176 también se indican varios parámetros utilizados para caracterizar un ciclo de tensión fluctuantc. La amplitud de tensión oscila alrededor de una *tensión media ($j_m$,* que se define como el promedio de las tensiones máxima y mínima del ciclo, según

Tensión media para cargas cíclicas, en función de los niveles de tensión máximo y mínimo

$$\frac{\text{^rnáx -*- ^inin}}{2} \tag{10.14}$$

El *intervalo de tensiones* $o_r$ es la diferencia entre $a_{máx}$ y $cr_{mín}$,

Cálculo del rango de tensiones para cargas cíclicas

$$\sim \text{^máx} \sim {}^{*7}\text{min} \tag{10.15}$$

La amplitud de tensión es la mitad de este intervalo de tensión, o

Cálculo de la amplitud de tensiones para cargas cíclicas

$$\text{- 2} \qquad \frac{{}^{ff}\text{mix ^mín}}{2} \tag{10.16}$$

Finalmente, el *cociente de tensiones R* es el cociente entre la amplitud máxima y la mínima:

Cálculo del cociente de tensiones

$$n\_\frac{\text{^mín}}{{}^{*7}\text{máx}} \tag{10.17}$$

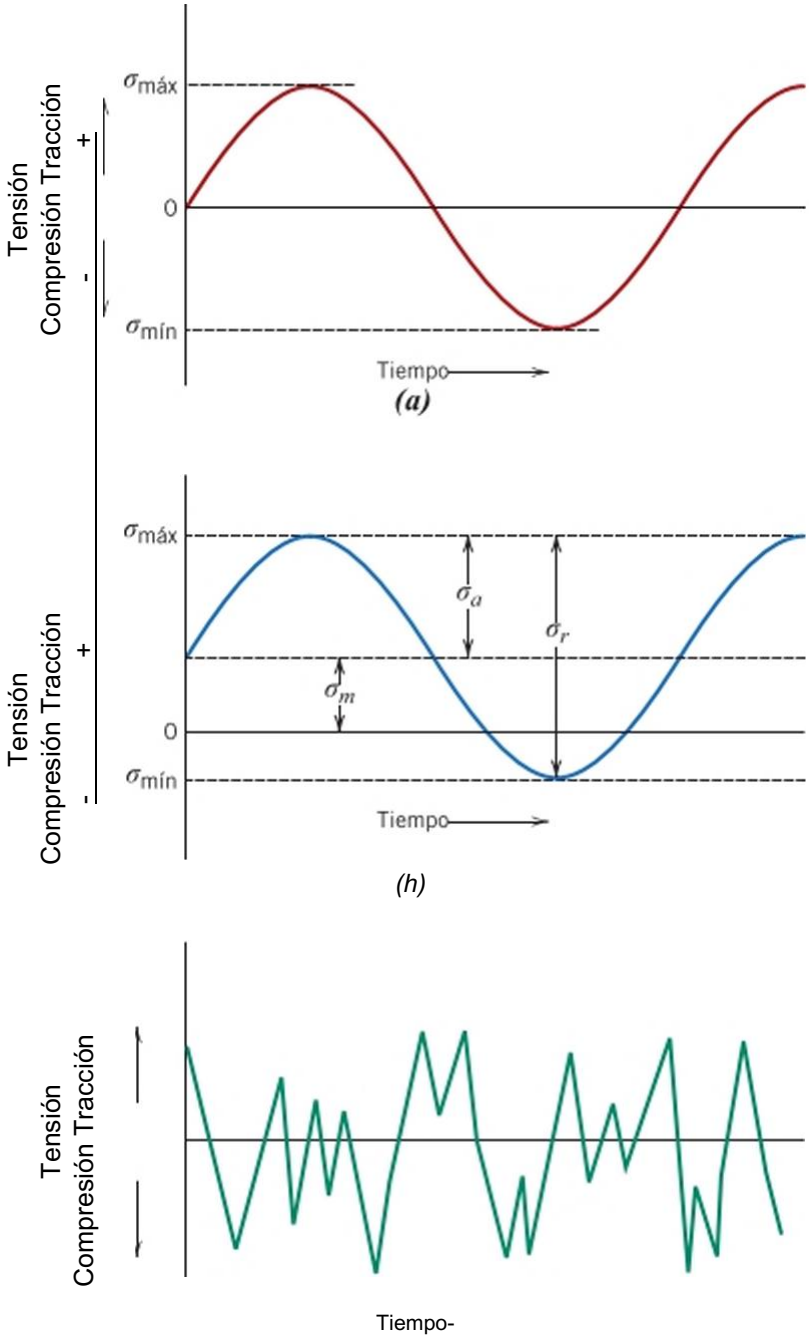



Figura 10.17 Variación de la tensión con el tiempo en situaciones de fallo por fatiga, *(a)* Ciclo simétrico de tensión invertida, en el que la tensión alterna de un valor máximo a tracción (+) a un valor máximo a compresión (-) de igual magnitud. (/>) Ciclo de tensión repetida, en el que las tensiones máxima y mínima son asimétricas con respecto al nivel de tensión cero; se indican la tensión media <7$_m$, el rango de tensión $a_r$ y la amplitud de tensión *a″,* (c) Ciclo de tensión aleatoria.

Por convenio, las tensiones de tracción son positivas y las de compresión son negativas. Por ejemplo, para el ciclo de tensión invertida, el valor de *R* es -1

*Autoevaluación 10.2* Hacer un dibujo esquemático de un gráfico de tensiones con respecto al tiempo para la situación en la que el cociente de tensiones *R* tiene un valor de +1.

*Autoevaluación 10.3* Utilizando las ecuaciones 10.16 y 10.17, demostrar que aumentando el valor del cociente de tensiones *R* se produce una disminución en la amplitud de tensión cr$_a$.

(Respuestas en www.reverte.com/microsites cal Iister2c).

## 10.8 LA CURVA *S-N*

Las propiedades de fatiga pueden ser determinadas, como otras características mecánicas de los materiales, a partir de simulaciones de laboratorio. Un equipo de ensayo debe ser diseñado para reproducir lo más exactamente posible las condiciones de tensión en servicio (nivel de tensión, frecuencia en el tiempo, distribución de tensiones, etc.). El tipo más común de ensayo de laboratorio emplea un eje de flexión rotativa: tensiones alternadas de tracción y compresión de igual magnitud actúan sobre la probeta que, simultáneamente, se ve sometida a flexión y rotación. En este caso el ciclo de tensión es invertido, es decir, $R$ = -1. En las Figuras 10.18« y 10.18ó se muestran diagramas esquemáticos de los equipos y de las probetas de ensayo utilizados habitualmente para este tipo de ensayos de fatiga, respectivamente. De la Figura 10.18«, durante la rotación, la superficie inferior de la muestra se ve sometida a una tensión de tracción (es decir, positiva), mientras que la superficie superior experimenta tensión de compresión (es decir, negativa).

Además, las condiciones previstas en servicio pueden utilizarse para la realización de ensayos de simulación de fatiga en el laboratorio, aplicando tensiones uniaxiales de tracción-compresión o esfuerzos de torsión en lugar de flexión rotativa.

Una serie de ensayos se inicia sometiendo una probeta a tensiones cíclicas con una tensión máxima ($ff_{n1áx}$) elevada, generalmente del orden de dos tercios de la resistencia a tracción estática; se cuenta el número de ciclos hasta rotura y se registra. Este procedimiento se repite en otras probetas disminuyendo progresivamente los niveles de tensión máxima. Los datos se representan como la tensión S frente al logaritmo del número de ciclos A[1'] hasta rotura para cada una de las probetas. El parámetro S se toma normalmente como la tensión máxima ($«_{máx}$) o como la amplitud de tensión («″) (Figuras 10.17« y *b)*.

Se observan dos tipos de curvas S-.V, representados en la Figura 10.19. Como indican estos gráficos, cuanto mayor es la magnitud de la tensión, menor es el número de ciclos que el material es capaz de soportar antes del fallo. En algunas aleaciones férreas y de titanio, la cun a *S-N* (Figura 10.19«) se hace horizontal para los valores más altos de N;

límite de fatiga

existe una tensión límite, denominada límite de fatiga (también llamado a veces el *limite de resistencia),* por debajo del cual no se produce fallo por fatiga. Este límite de fatiga

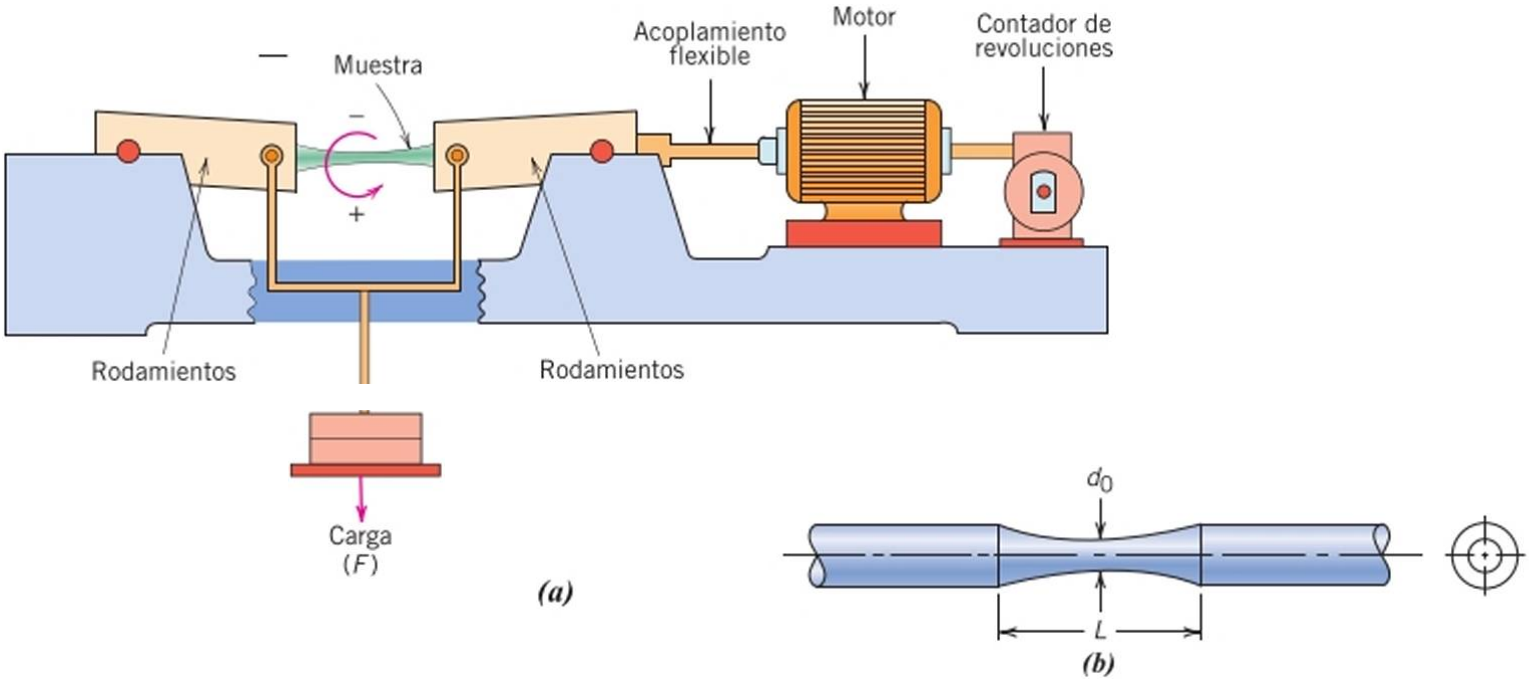
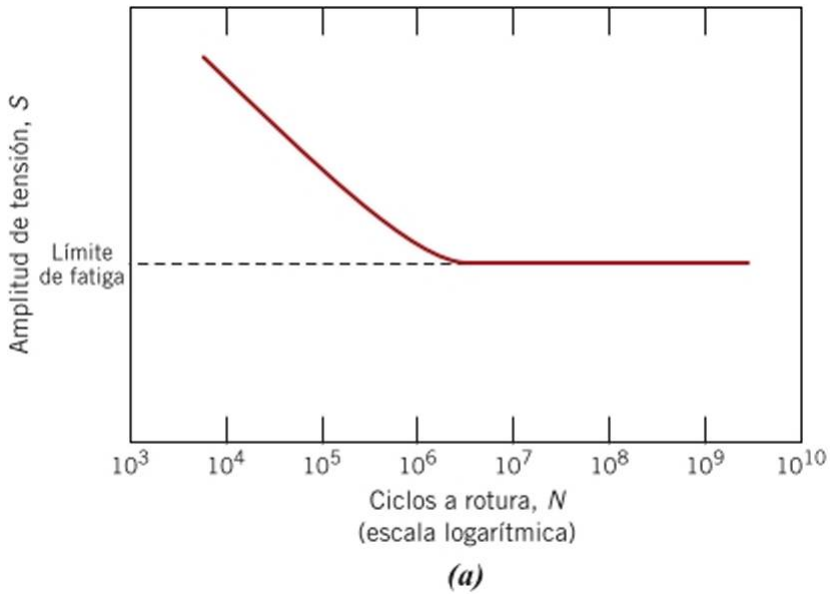



Figura 10.18 Diagramas esquemáticos de ensayos de fatiga por flexión rotativa de (a) una máquina y (A) una probeta.

Ver la norma AS I'M E466, "Standard Practice for Conducting Force Controlled Constant amplitude Axial Fatigue Test of Metallic Materials" y la norma AS I'M E468, "Standard Practice for Presentation of Constant Amplitude Fatigue Test Results for Metallic Materials".



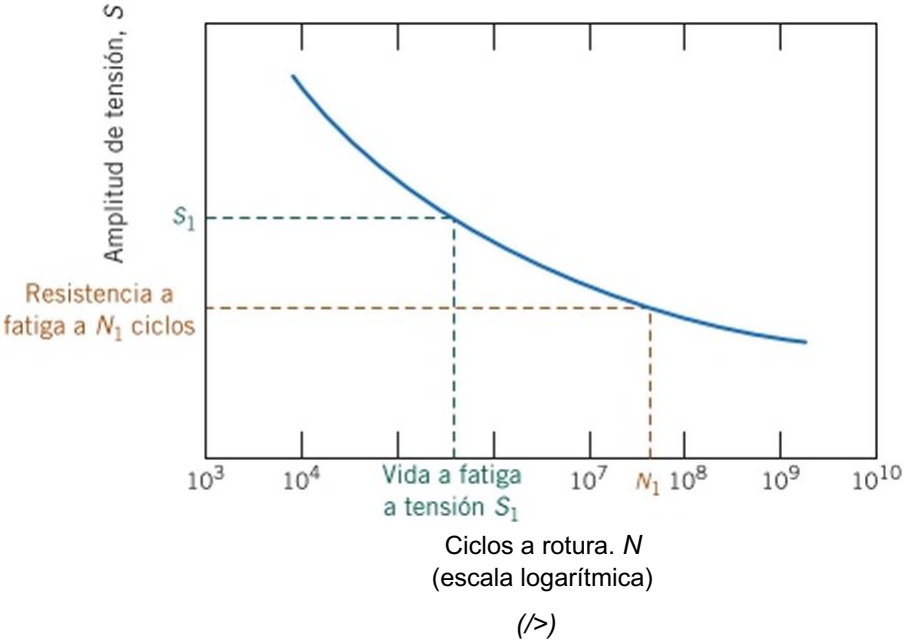




Figura 10.19 Amplitud de tensión *(S)* frente al logaritmo del número de eielos hasta la rotura por fatiga (N) para *(a)* un material que presenta un límite de fatiga y para *(b)* un material que no presenta un límite de fatiga.

representa el valor más grande de tensión fluctuante que no causa rotura en un número infinito de ciclos. Para muchos aceros, los límites de fatiga oscilan entre el 35% y el 60% de la resistencia a tracción.

La mayoría de las aleaciones no férreas (p. ej., aluminio, cobre) no tienen un límite de fatiga definido, porque la cun a *S-N* continúa su tendencia a la baja para valores cada vez mayores de *N* (Figura 10.19/?). Por lo tanto, la fatiga se produce, en última instancia, independientemente de la magnitud de la tensión. Para estos materiales la respuesta a fatiga se especifica como resistencia a fatiga, que se define como el nivel de tensión al que se producirá el fracaso para un número especificado de ciclos (p. ej., 10 ciclos). La determinación de la resistencia a la fatiga se demuestra también en la Figura 10.19/?.

resistencia a fatiga

Otro parámetro importante que caracteriza el comportamiento a fatiga de un material es la vida a fatiga $N_f$. Es el número de ciclos que provocan el fallo a un nivel de tensión determinado, tomado desde la gráfica *S-N* (Figura 10.19/?).

vida a fatiga

Las curvas de fatiga S-N para diversas aleaciones metálicas se muestran en la Figura 10.20; los datos se generaron utilizando pruebas de flexión rotativa con ciclos de tensión invertida (es decir, $R$ = -1). Las curvas de aceros, aleaciones de titanio, de magnesio y fundiciones de hierro presentan límites de fatiga; las curvas de las aleaciones de latón y aluminio no muestran esos límites.

Desafortunadamente, siempre existe una dispersión considerable en los datos de fatiga, es decir, una variación en la medida del valor N para un número de probetas analizadas en un mismo nivel de tensión. Esta variación puede introducir incertidumbres considerables

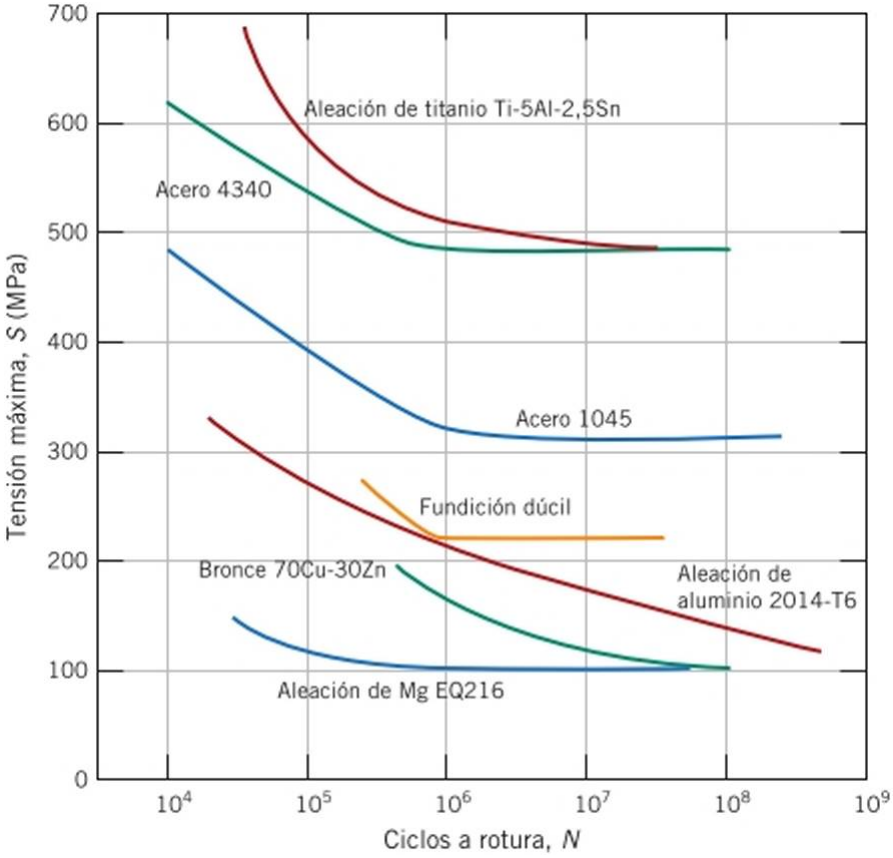



Figura 10.20 Tensión máxima (S) frente a logaritmo del número de ciclos hasta la rotura por fatiga (.■V) para siete aleaciones metálicas. Las curvas se generaron mediante ensayos de flexión rotativa y ciclos de tensión invertida. (Datos de las siguientes fuentes y reproducción autorizada por ASM International, Materials Park, OH, 44073: *ASM Handbook,* Vol. I, *Properties and Selection: Irons, Steels, and High-Performance Alloys,* 1990; *ASM Handbook,* Vol. 2, *Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials,* 1990; G. M. Sinclair y W. J. Craig, "Influence of Grain Size on Work Hardening and Fatigue Characteristics of Alpha Brass", *"Transactions of ASM,* Vol. 44, 1952).

en el diseño cuando se consideran la vida a fatiga o el límite de fatiga (o resistencia). La dispersión en los resultados es una consecuencia de la sensibilidad a fatiga de un número de ensayos y parámetros de materiales que son imposibles de controlar con precisión. Estos parámetros incluyen la fabricación de probetas y la preparación de su superficie, las variables metalúrgicas, la alineación de la probeta en el equipo, la tensión media y la frecuencia del ensayo.

Las cun as de fatiga *S-N* que se muestran en la Figura 10.20 representan curvas de "mejor ajuste" que se han dibujado a partir de valores promedio de los datos obtenidos. Es algo inquietante darse cuenta de que aproximadamente la mitad de las probetas sometidas a ensayo fallan realmente a niveles de tensión próximos a un 25% por debajo de la cun a (determinada sobre la base de tratamientos estadísticos).

Se han desarrollado diversas técnicas estadísticas para especificar la vida a fatiga y el límite de fatiga en términos de probabilidades. Una manera adecuada de representar los datos tratados estadísticamente es mediante una serie de cun as de probabilidad constante, algunas de las cuales se representan gráficamente en la Figura 10.21. El valor *P* asociado

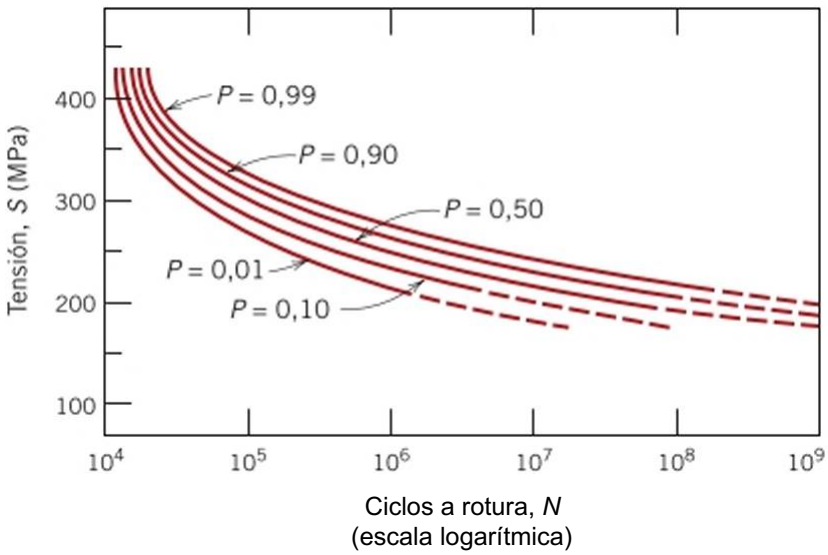



Figura 10.21 Curvas *S-N*de probabilidad de rotura por fatiga de una aleación de aluminio 7075-T6; *P* indica la probabilidad de rotura. (De G. M. Sinclair y T. J. Dolan, te. *ASME,* 75, 1953, p. 867. Reproducción autorizada por American Socicty of Mechanical Engincering).

con cada curva representa la probabilidad de rotura. Por ejemplo, a una carga de 200 MPa, esperaríamos que el 1% de las probetas fallen a unos $10^6$ ciclos, el 50% fallarían en unos 2 x 10 ciclos y así sucesivamente. Hay que recordar que las curvas *S-N* representadas en la literatura son normalmente valores promedio, a menos que se indique lo contrario.

Los comportamientos a fatiga representados en las Figuras 10.19« y 10.196 se pueden clasificar en dos dominios. Uno se asocia con cargas relativamente altas que producen no sólo la deformación elástica, sino también una cierta deformación plástica en cada ciclo. En consecuencia, los valores de vida a fatiga son relativamente bajos; este dominio se denomina *faliga de bajo número de ciclos* (LCF, ¿oír *Cycle Fatigue)* y ocurre cuando la vida a fatiga es inferior a $10^4$-10' ciclos. Para niveles de tensión menores, en los que las deformaciones son totalmente elásticas, resultan vidas más largas. Esta condición se denomina *fatiga de alto número de ciclos* (HCF, *High Cycle Fatigue)* porque se requieren un número relativamente grande de ciclos para producir rotura por fatiga, y está asociada a vidas superiores a $10^4$-$10^5$ ciclos.

## PROBLEMA RESUELTO 10.2

### Cálculo de carga máxima para evitar la fatiga en ensayos de flexión rotativa

Una barra cilindrica de acero 1045 con una curva *S-N,* como la que se muestra en la Figura 10.20, se somete a ensayos de flexión rotativa con ciclos de tensión invertida (Figura 10.18). Si el diámetro de la barra es 15,0 mm, determinar la carga cíclica máxima que se puede aplicar para garantizar que no se produzca fallo por fatiga. Suponer un factor de seguridad de 2,0 y que la distancia entre los puntos de apoyo es de 60,0 mm (0,0600 m).

***Solución***

Según la Figura 10.20, el acero 1045 tiene un límite de fatiga (tensión máxima) de 310 MPa. Para una barra cilindrica de diámetro í/$_0$ (Figura 10.186), la tensión máxima para los ensayos de flexión rotativa se puede determinar utilizando la siguiente expresión:

$$\frac{16F¿}{*4} \qquad (10.18)$$

Aquí, ¿ es igual a la distancia entre los dos puntos de apoyo (Figura 10.186), a es la tensión máxima (en nuestro caso el límite de fatiga) y Fes la máxima carga aplicada. Cuando *a* se divide por el factor de seguridad (A), la ecuación 10.18 toma la forma

$$a\_ = \frac{\backslash 6FL}{N\ Trd¡} \qquad (10.19)$$

y despejando *F* se tiene que

$$\backslash(>NL \qquad (10.20)$$

La incorporación de valores para r/$_0$, *L* y *N* proporcionados en el enunciado del problema, así como el límite de fatiga tomado de la Figura 10.20 (310 MPa, o 310 x $10^6$ N/m$^2$) se obtiene lo siguiente:

$$\frac{(310 \times 10^6 \text{N/m}^2)(?r)(15 \times 10^{3}\text{-m})^3}{(16)(2)(0{,}0600\ \text{m})}$$

$$= 1712\ \text{N}$$

Por tanto, para ciclo de tensión invenida y para flexión rotativa, se puede aplicar una carga máxima de 1712 N sin causar fallo por fatiga en la barra de acero 1045.

PROBLEMA RESUELTO 10.3

### Cálculo del diámetro mínimo de probetas para soportar una vida a fatiga especificada con ensayos de tensión-compresión

Una barra de latón cilindrica 70 Cu-30 Zn (Figura 10.20) se somete a una prueba de tensión axial a tracción-compresión con ciclo de tensión invertida. Si la amplitud de carga es de 10000 N, calcular el diámetro mínimo admisible en la barra para asegurar que el fallo por fatiga no ocurrirá en $10^7$ ciclos. Suponer un factor de seguridad de 2,5 y utilizar los datos de la Figura 10.20, que se tomaron para los ensayos de tracción-compresión axial invertida y con una amplitud de tensión *S.*

*Solución*

A partir de la Figura 10.20, la resistencia a fatiga de esta aleación en l()$^7$ ciclos es de 115 MPa (115 x $10^6$ N/nr). Las tensiones de tracción y compresión se definen en la Ecuación 8.1 como

$$a — \frac{F}{} \tag{8.1}$$

Aquí, $F$ es la carga aplicada y $A_o$ *es* el área de la sección transversal. Para una barra cilindrica con un diámetro de r/„,

$$A_0 = \pi\left(\frac{d_0}{2}\right)^2$$

La sustitución de esta expresión para $A_o$ en la Ecuación 8.1 conduce a

$$\sigma = \frac{}{A_0} = \frac{F\ F\ 4F}{\pi\left(\frac{d_0}{2}\right)^2} = \frac{}{\pi d_0^2} \tag{10.21}$$

El valor de r/$_0$ se obtiene reemplazando la tensión por la resistencia a fatiga, dividida por el factor de seguridad (es decir, o/N),

$$¿o = /\text{-}rr \tag{10.22}$$

$$V\text{-}(v)$$

e incorporando los valores de F, $N$ y $o$ a la expresión anterior, según

$$"o = \frac{/\quad (4)(\ 10\ 000\ N)}{./\quad /\ 115\ x\ IO^6 N/m^2\backslash}$$

$$v\ H—)$$

$$= 16{,}6\ ^{x}\ 10\ ^{3}\ m = 16{,}6\ mm$$

Por lo tanto, el diámetro de la barra de latón debe ser de al menos 16,6 mm para asegurar que no ocurrirá fallo por fatiga.

## 10.9 INICIACIÓN Y PROPAGACIÓN DE FISURAS[8]

El proceso de rotura por fatiga se caracteriza por tres etapas distintas: (1) la iniciación de grietas, en la que se forma una pequeña grieta en algún punto de alta concentración de tensiones; (2) la propagación de grietas, durante la cual una fisura avanza gradualmente con cada ciclo de tensión; y (3) la rotura final, que se produce muy rápidamente una vez que el avance de la grieta ha alcanzado el tamaño crítico. Las fisuras asociadas con el fallo por fatiga casi siempre se inician (o nuelean) en la superficie de un componente en algún punto con concentración de tensiones. Los lugares de nuclcación de fisuras incluyen rayas en la

*Una exposición con más detalles sobre la propagación de grietas por fatiga se puede encontrar en las Secciones M. 10 y M. 11 de Mechanical Engineering Online Module, www.rcvcrtc.com/micrositcs/callistcr2c.

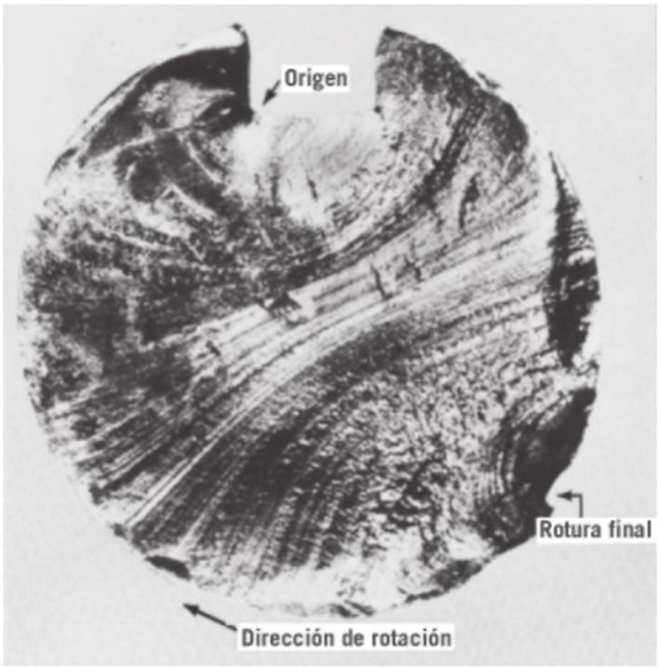



Figura 10.22 Superficie de fractura de un eje de rotación de acero que experimentó rotura por fatiga. En la fotografía son visibles las marcas de playa. (De D. J. Wulpi, *Understanding How Components Fail,* 1985. Reproducción autorizada por ASM International, Materials Park, OH).

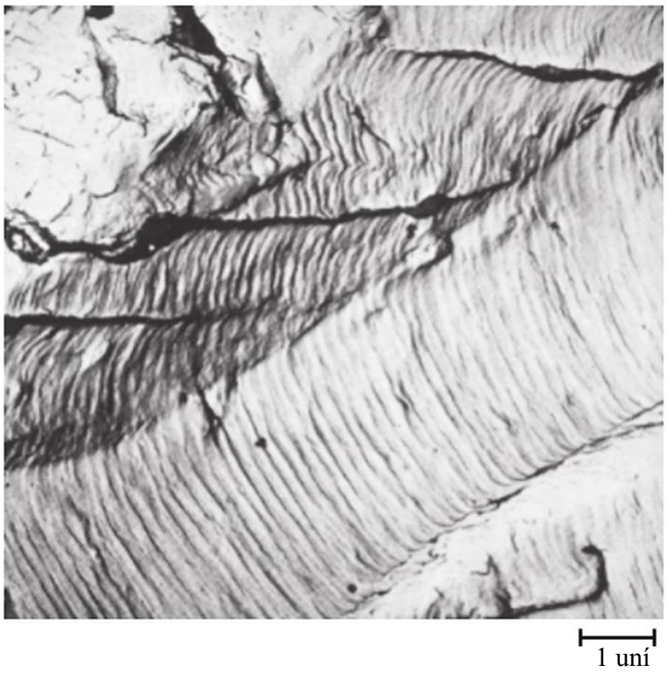



Figura 10.23 Fractografía electrónica de transmisión que muestra estrías de fatiga en aluminio. *9000. (De V. J. Colangelo y F. A. Heiser, *Analysis of Metallurgical Failures,* 2ª edición. Copyright © 1987 por John Wiley & Sons, New York. Reproducción autorizada por John Wiley & Sons. hie.).

superficie, cantos vivos, ranuras de chavetas, roscas, abolladuras y similares. Además, las cargas cíclicas pueden producir discontinuidades superficiales microscópicas resultantes de las etapas de deslizamiento de dislocaciones que pueden actuar también como multiplicadores de la tensión y, por tanto, como lugares de iniciación de fisuras.

La región de una superficie de fractura que se forma durante la etapa de propagación de fisuras puede caracterizarse por dos tipos de marcas denominadas *marcas de playa* y *estrías.* Ambas características indican la posición de la punta de la grieta en algún punto en el tiempo y aparecen como crestas concéntricas que se expanden lejos del lugar de iniciación de las fisuras, con frecuencia en forma circular o semicircular. Las marcas de playa (también denominadas marcas de concha de almeja) son de dimensiones macroscópicas (Figura 10.22) y se pueden observar a simple vista. Estas marcas se encuentran en componentes que han experimentado interrupciones durante la etapa de propagación de grietas (p. ej., una máquina que funciona sólo durante las horas normales de una jornada de trabajo). Cada marca de playa representa un periodo de tiempo durante el cual se ha producido crecimiento de la grieta.

Sin embargo, las estrías de fatiga son de tamaño microscópico y están sujetas a su observación con el microscopio electrónico (TEM o SEM). La Figura 10.23 es una fractografía electrónica que muestra esta característica. Cada estría se cree que representa la distancia de avance de un frente de grieta durante un solo ciclo de carga. La anchura de la estría aumenta con el intervalo del esfuerzo.

Durante la propagación de grietas de fatiga y en una escala microscópica, no está muy localizada la deformación plástica en la punta de la grieta, a pesar de que la máxima tensión a la que el objeto está expuesto en cada ciclo de tensión aplicado se encuentra por debajo del límite elástico del metal. Esto aplica tensión que se amplifica en la punta de la grieta en la medida en que los niveles de tensión locales superan el límite clástico. La geometría de las estrías de fatiga es una manifestación de esta deformación plástica?

Es preciso destacar que las marcas de playa y las estrías, aunque son características de la superficie de fractura de fatiga que tienen apariencias similares, son diferentes, tanto en origen como en tamaño. Puede haber miles de estrías dentro de una sola marca de playa.

[9]Se puede consultar la Sección M. 10 de Mechanical Engineering Online Module, www.rcvcrte.com/niicrositcs/callisier2c, que explica y esquematiza el mecanismo propuesto para la formación de estrías de fatiga.

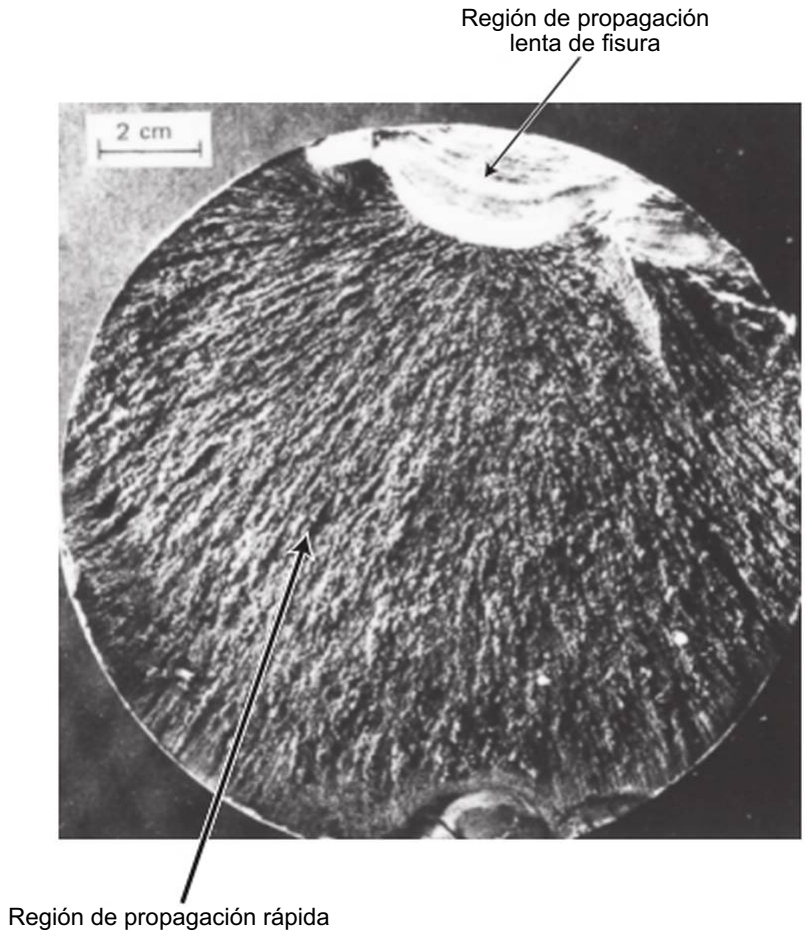



Figura 10.24 Superficie de fractura por fatiga. Fisura formada en el borde superior. La región lisa cercana a la parte superior se corresponde con el área de propagación lenta de la grieta. El fallo rápido ocurrió a través del área que tiene una textura mate y fibrosa (la zona más grande de la superficie total). Aproximadamente x0.5. [De *Metals Handbook: Fractography and Atlas of Fractographs,* Vol. 9, 8ª edición, H. E. Boycr (Editor), 1974. Reproducción autorizada por ASM International, Materials Park, OH].

A menudo, la causa de la rotura se deduce tras el examen de las superficies de fractura. La presencia de marcas de playa o estrías en una superficie de fractura confirma que la causa del fracaso ha sido la fatiga. Sin embargo, la ausencia de una o ambas no excluye la rotura por fatiga. Las estrías no se aprecian para todos los metales que experimentan fatiga. Además, la probabilidad de la aparición de estrías puede depender del estado de tensión. La dctcctabilidad de la cstriación disminuye con el paso del tiempo debido a la formación de productos de corrosión en la superficie o películas de óxido. Además, durante los ciclos de tensión, las estrías pueden ser destruidas por la acción abrasiva de acoplamiento de las superficies de fisura, frotando unas contra otras.

Un comentario final con respecto a las superficies de fractura por fatiga: las marcas de playa y las estrías no aparecen en la región en que se produce la propagación rápida. Más bien, esta región de propagación rápida puede ser dúctil o frágil; la evidencia de deformación plástica está presente en la rotura dúctil y ausente en rotura frágil. Esta región de la superficie de fractura puede observarse en la Figura 10.24.

*Autoevaluación 10.4* Las superficies de algunas muestras de acero que han fallado por fatiga tienen un aspecto cristalino granulado y brillante. Las personas legas en la materia pueden explicar el fracaso diciendo que el metal ha cristalizado durante el servicio. Ofrecer una crítica a esta explicación.

(Respuesta en www.reverte.com microsites callistcr2c).

## 10.10 FACTORES QUE AFECTAN A LA VIDA A FATIGA[10]

Como se ha mencionado en la Sección 10.8, el comportamiento a fatiga de los materiales de ingeniería es altamente sensible a una serie de variables, incluyendo el nivel medio de tensión, la geometría de diseño, los efectos de superficie y las variables metalúrgicas,

[10]El caso de estudio del muelle de la válvula de automóviles en las Secciones M. 14 a M. 16 de Mechanical Engineering Online Module, www.reverte.com/microsites/callister2e, está relacionado con la discusión de esta sección.

así como el efecto del medio ambiente. Esta sección está dedicada a la discusión de estos factores y de las medidas que se pueden tomar para mejorar la resistencia a fatiga de los componentes estructurales.

## Tensión media

La dependencia de la vida a fatiga de la amplitud de tensión se representa en la gráfica S-,V. Estos datos han sido tomados con una tensión media constante $a_{m,}$ a menudo para una situación de ciclo invertido *(a*0 = ,"). La tensión media, sin embargo, también afecta a la vida a fatiga; esta influencia puede representarse mediante una serie de cun as S-;V, cada una medida a una $cr_{TO}$ diferente, tal y como se indica esquemáticamente en la Figura 10.25. Como se puede observar, un aumento del nivel medio de tensión conduce a una disminución de la vida a fatiga.

## Efectos superficiales

En muchas situaciones comunes de carga, la tensión máxima en un componente o estructura se produce en su superficie. En consecuencia, la mayoría de las grietas que conducen al fallo por fatiga se originan en lugares de la superficie, especialmente en los sitios de amplificación de tensiones. Por tanto, se ha observado que la vida a fatiga es especialmente sensible a la condición y configuración de la superficie del componente. Hay numerosos factores que influyen en la resistencia a la fatiga y la gestión adecuada de esos factores dará lugar a una mejora en la vida a fatiga. Entre ellos se encuentran los criterios de diseño, así como diversos tratamientos de superficie.

### *Factores de diseño*

El diseño de un componente puede tener una influencia significativa en sus características de fatiga. Cualquier entalla o discontinuidad geométrica puede actuar como un concentrador de tensiones y como un lugar de iniciación de fisuras de fatiga; estas características de diseño incluyen ranuras, orificios, entallas, etc. Cuanto más aguda sea la discontinuidad (es decir, cuanto menor sea su radio de curvatura), mayor es la concentración de esfuerzos. La probabilidad de rotura por fatiga puede reducirse evitando (cuando sea posible) estas irregularidades estructurales o haciendo modificaciones de diseño que eliminen los cambios bruscos de contorno que formen esquinas agudas: p. ej. introduciendo filetes redondeados con grandes radios de curvatura en el punto donde hay un cambio en el diámetro de un eje de rotación (Figura 10.26).

### *Tratamientos de superficie*

Durante las operaciones de mecanizado siempre se introducen pequeños surcos y ranuras en la superficie de la pieza por la acción de la herramienta de corte. Estas marcas superficiales pueden limitar la vida a fatiga. Se ha observado que la mejora del acabado de la superficie mediante pulido mejora la vida a fatiga de forma significativa.

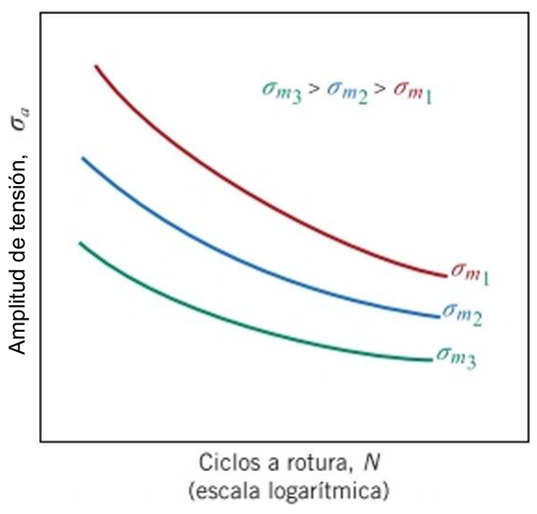



Figura 10.25 Demostración de la influencia de la tensión media $a_m$ en las curvas de fatiga S'-.V.

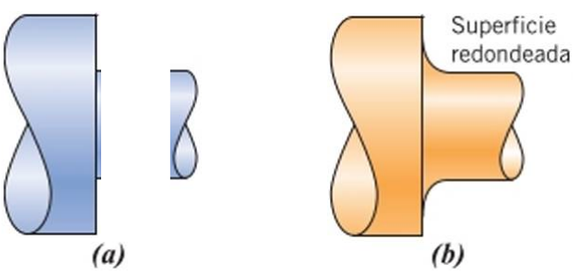



Figura 10.26 Demostración de cómo el diseño puede reducir la amplificación de tensiones, («) Diseño deficiente: canto vivo, *(b)* Diseño correcto: la vida a fatiga mejora mediante la incorporación de una unión suave entre ambas superficies en el punto de cambio de diámetro en un eje de rotación.

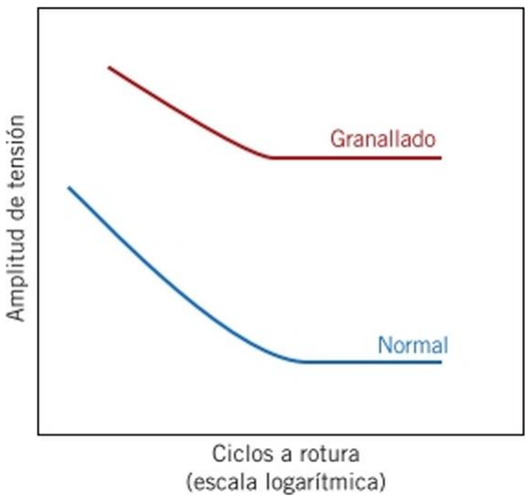



**Figura 10.27** Curvas esquemáticas de fatiga S-.′V para acero normal y granallado.

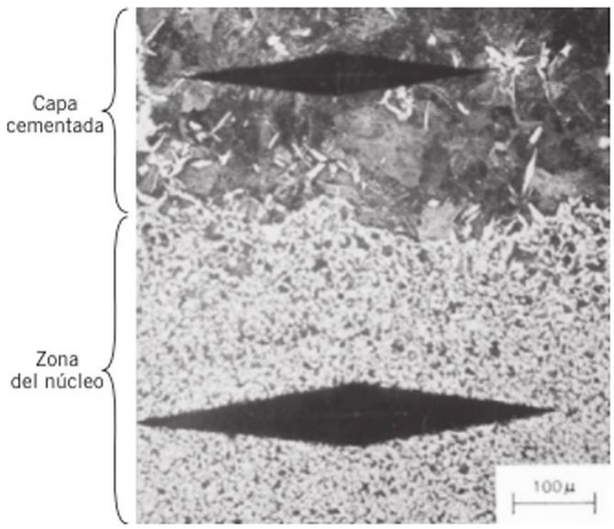



**Figura 10.28** Microfotografía que muestra las regiones del núcleo (abajo) y de la capa externa endurecida (arriba) de un acero cementado. La zona carburada (cementada) es más dura, como lo demuestra la menor huella de microdureza. x 100. (De R. W. I lertzberg, *Deformation and Fracture Mechantes of Engineering Materials,* 3" edición. Copyright© 1989 por John Wiley & Sons. New York. Reproducción autorizada por John Wiley & Sons, Inc.).

Uno de los métodos más eficaces de mejorar el comportamiento a fatiga consiste en inducir tensiones residuales de compresión dentro de una delgada capa superficial. En este caso, un esfuerzo de tracción superficial de origen externo quedaría parcialmente anulado y se reduciría su magnitud por la tensión de compresión residual. El efecto neto es que se reduce la probabilidad de formación de fisuras y, por tanto, de que se produzca rotura por fatiga.

Habitualmente se generan tensiones de compresión residuales en metales dúctiles mecánicamente, por deformación plástica localizada dentro de la región de la superficie exterior. Comercialmente, a menudo se logra esta condición mediante un proceso de granallado de partículas *(shotpeening).* Partículas pequeñas y duras *(shot),* con diámetros comprendidos en un intervalo de 0,1 a 1.0 mm, se proyectan a altas velocidades sobre la superficie a tratar. La deformación resultante induce tensiones de compresión a una profundidad de entre un cuarto y la mitad del diámetro de la partícula. La influencia de granallado en el comportamiento a fatiga de un acero se demuestra esquemáticamente en la Figura 10.27.

endurecimiento superficial

El endurecimiento superficial es una técnica mediante la cual se mejoran tanto la dureza superficial como la resistencia a fatiga para aleaciones de acero. Esto se logra mediante un proceso de carburación o nitruración por el que un componente está expuesto a una atmósfera carburizante o nitrurante a temperatura elevada, que provoca la formación de una capa exterior superficial rica en carbono o en nitrógeno por difusión atómica desde la fase gaseosa. Esta capa normalmente tiene una profundidad del orden de 1 mm y es más dura que el núcleo interno de material (la influencia del contenido en carbono en la dureza de las aleaciones de Fc-C, se muestra en la Figura 1*229a).* La mejora de las propiedades de fatiga es una consecuencia del aumento de la dureza en esa capa, del mismo modo que las tensiones de compresión residuales se pueden atribuir a los procesos de carburación o nitruración. En el engranaje que se muestra en la fotografía de la parte superior de la apertura del Capítulo 7, se aprecia una capa externa rica en carbono que aparece como un borde exterior oscuro dentro del segmento seccionado. El aumento de la dureza en esta capa se muestra en la fotomicrografía de la Figura 10.28. Los rombos oscuros y alargados son huellas de microdureza Knoop. La huella superior, situada dentro de la capa cementada, es más pequeña que la huella del núcleo.

## 10.11 FACTORES AMBIENTALES

Los factores ambientales también pueden afectar al comportamiento a fatiga de materiales. Se proporcionan unos breves comentarios en relación a dos tipos de fallo por fatiga asociados al entorno: fatiga térmica y fatiga por corrosión.

fatiga térmica

La fatiga térmica se induce normalmente a temperaturas elevadas por la fluctuación de las tensiones térmicas, sin necesidad de que actúen tensiones mecánicas extemas. El origen de estas tensiones térmicas es la restricción a la dilatación o contracción dimensional que ocurren normalmente en un componente estructural con las variaciones de temperatura. La magnitud de una tensión térmica desarrollada por un cambio de temperatura ATdepende del coeficiente de dilatación térmica *a¡y* del módulo de elasticidad *E* según

Tensiones térmicas: dependencia del coeficiente de dilatación térmica, del módulo clástico y de las variaciones de temperatura.

$$o = a!E\backslash T \tag{10.23}$$

(Los temas de dilatación térmica y tensiones térmicas se discuten en las secciones 20.3 y 20.5.) Las tensiones térmicas no se plantean si esta restricción mecánica está ausente. Por tanto, una manera obvia de evitar este tipo de fatiga es eliminar, o al menos reducir, las restricciones, permitiendo por tanto cambios dimensionales sin obstáculos con variaciones de temperatura, o eligiendo materiales con propiedades físicas apropiadas.

fatiga con corrosión

La fatiga puede aparecer por la acción simultánea de una tensión cíclica y de un ataque químico y se denomina fatiga con corrosión. Los ambientes corrosivos tienen una influencia perniciosa y reducen la vida a fatiga. Incluso el medio ambiente atmosférico convencional afecta al comportamiento a fatiga de algunos materiales. Se pueden formar pequeñas picaduras como resultado de reacciones químicas entre el medio ambiente y el material, que pueden servir como concentradores de tensiones y, por tanto, como lugares de nucleación de grietas. Además, como resultado del medio ambiente corrosivo, la velocidad de propagación de la grieta se incrementa. La naturaleza de los ciclos de tensión influye en el comportamiento a fatiga; por ejemplo, la reducción de la frecuencia de la carga aplicada conduce a períodos más largos durante los cuales la grieta abierta está en contacto con el medio ambiente y, así, a una reducción en la vida a fatiga.

Existen varios enfoques para la prevención de fatiga con corrosión. Por un lado, se pueden tomar medidas para reducir la velocidad de corrosión por algunas de las técnicas que se comentan en el capítulo 18, como por ejemplo aplicar recubrimientos superficiales de protección, seleccionar un material más resistente a la corrosión y reducir la corros! vidad del medio ambiente. Por otro lado, podría ser aconsejable tomar acciones para reducir al mínimo la probabilidad de fallo por fatiga mecánica, como se ha indicado anteriormente, como por ejemplo reducir el nivel de tensión de tracción aplicada e imponer tensiones de compresión residuales en la superficie del componente.

# Termofluencia

Los materiales son a menudo utilizados a temperaturas elevadas y expuestos a tensiones mecánicas estáticas (p. ej., rotores de turbina en motores a reacción y generadores de vapor que experimentan tensiones centrífugas, o líneas de vapor a presión). En estas circunstancias la deformación se denomina termofluencia (o fluencia en caliente; *creep,* en inglés) y se define como la deformación permanente de los materiales, dependiente del tiempo, cuando se someten a una carga o tensión constante. La fluencia es normalmente un fenómeno indeseable y es a menudo el factor limitante en la vida útil de un componente. Se produce en todos los tipos de materiales, aunque en los metales es importante sólo para temperaturas superiores a aproximadamente 0,4 7}, donde 7} es la temperatura de fusión absoluta. Los polímeros amorfos, que incluyen plásticos y cauchos, son especialmente sensibles a la deformación por fluencia, como se comenta en la Sección 15.4.

termofluencia

## 10.12 FLUENCIA GENERALIZADA

Un ensayo típico de termofluencia" consiste en someter una muestra a una carga o tensión constante mientras se mantiene la temperatura constante; se mide la deformación y se representa en función del tiempo transcurrido. La mayoría de los ensayos son a carga constante, aunque se realizan ensayos de tensión constante para proporcionar una mejor comprensión de los mecanismos de fluencia.

"ASTM Standard E139, “Standard Test Methods for Conducting Creep. Creep-Rupture, and Stress-Rupture Tests of Meta Ilic Materials”.

La Figura 10.29 es una representación esquemática del comportamiento a fluencia bajo carga constante típico de los metales. Tras la aplicación de la carga, se produce una deformación instantánea, como se indica en la figura, que es totalmente elástica. La cun a resultante presenta tres regiones, cada una de las cuales tiene su propia característica distintiva en tiempo de deformación. Primero se produce \a *fluencia primaria* o *transitoria,* tipificada por una velocidad de fluencia que es continuamente decreciente, es decir que la pendiente de la curva disminuye con el tiempo. Esto sugiere que el material está experimentando un aumento de la resistencia a la fluencia o un endurecimiento por deformación (Sección 9.10), de modo que la deformación se hace más difícil, ya que el material endurece. En la etapa de *fluencia secundaria,* a veces denominada *fluencia en estado estacionario,* la velocidad es constante, es decir, la representación gráfica es una recta. Esta suele ser la etapa de fluencia de mayor duración. La constancia de la velocidad de fluencia se explica en base al equilibrio entre los procesos competitivos de endurecimiento por deformación y de recuperación (Sección 9.11), que es el proceso por el cual un material se vuelve más blando y conserva su capacidad de experimentar deformación. Por último, en la etapa de *fluencia terciaria,* existe una aceleración de la velocidad y finalmente el colapso final. Este colapso es habitualmente definido como *rotura* y se produce como resultado de los cambios microestructurales o metalúrgicos, como por ejemplo la separación de límites de grano y la formación de grietas intemas, cavidades y poros. También se puede formar, bajo cargas de tracción, un cuello en algún punto de la zona de deformación. Todas estas situaciones conducen a una disminución del área de la sección transversal efectiva y a un aumento en la velocidad de deformación.

En materiales metálicos, la mayoría de los ensayos de fluencia se llevan a cabo a tensión uniaxial usando una probeta que tiene la misma geometría que las utilizadas en ensayos de tracción (Figura 8.2). Sin embargo, para materiales frágiles son más apropiados los ensayos de compresión uniaxial; éstos proporcionan una mejor medida de las propiedades intrínsecas de fluencia porque no hay amplificación de tensión ni propagación de fisuras, como sucede bajo cargas de tracción. Las probetas de ensayo de compresión son generalmente cilindros o paralelepípedos con relaciones longitud-diámetro que varían de aproximadamente 2 a 4. Para la mayoría de los materiales, las propiedades de fluencia son prácticamente independientes de la dirección de carga.

Posiblemente, el parámetro más importante de un ensayo de fluencia es la pendiente de la etapa secundaria de la curva de fluencia (Ar/Az en la Figura 10.29); esto se conoce como la *velocidad de fluencia en estado estacionario* o mínima, $c_s$. Esta velocidad es el parámetro de diseño de ingeniería que se considera en aplicaciones de larga duración, como un componente de una central nuclear que está programado para funcionar durante varias décadas y cuando el fallo o una deformación excesiva no son opciones a considerar. Sin embargo, en muchas situaciones de vida a fluencia relativamente corta (p. ej. álabes de turbinas de aviones militares y toberas de motores de cohetes), el *tiempo a rotura* o el *tiempo total a rotura* $t_r$ es la consideración de diseño dominante, como se indica en la Figura 10.29. Por supuesto, para su determinación deben llevarse a cabo ensayos de fluencia hasta el punto de rotura, que se denominan *ensayos de rotura por termofluencia.* Por lo tanto, el conocimiento de las características de fluencia de un material permite determinar su idoneidad para una aplicación específica.

*Autoevaluación 10.5* En una misma gráfica deformación/tiempo, superponer cun as esquemáticas de fluencia, tanto para tensión a tracción constante como para carga constante, y explicar las diferencias en las curvas.

(Respuesta en www.reverte.com/microsites/callister2e).

## 10.13 EFECTO DE LA TENSIÓN Y DE LA TEMPERATURA

Tanto la temperatura como el nivel de esfuerzo aplicado influyen en las características de fluencia (Figura 10.30). A una temperatura sustancialmente por debajo de 0,4 $T_f$, y después de la deformación inicial, la deformación es prácticamente independiente del tiempo. Con cada aumento de tensión o de temperatura, se aprecia lo siguiente: (1) la deformación ins-

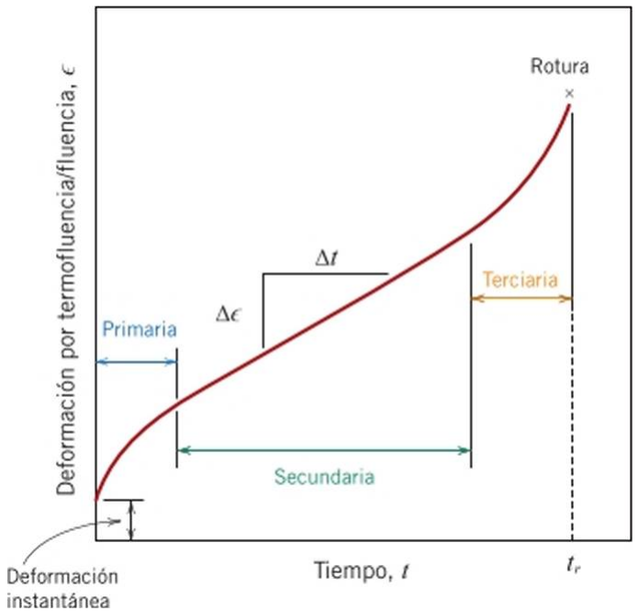



Figura 10.29 Curva de tcrmoflucncia típica de deformación frente a tiempo, a carga constante y a temperatura elevada constante. 1.a velocidad mínima de fluencia es la pendiente del segmento lineal en la región secundaria. El tiempo a rotura $t_r$ es el tiempo total a rotura.

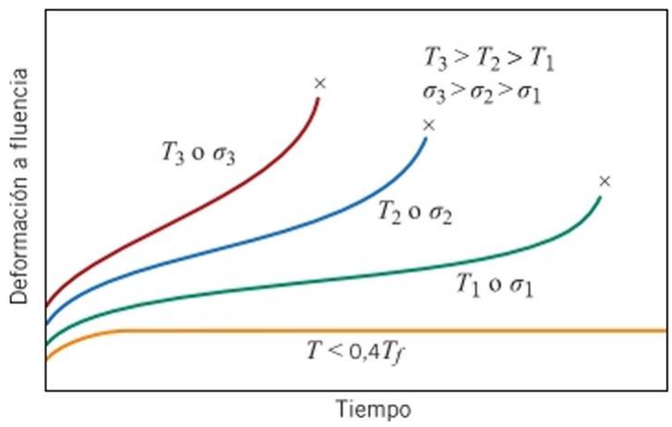



Figura 10.30 Influencia de la tensión *o* y la temperatura *T*en las curvas de tcrmoflucncia.

tantálica en el momento del aumento de la tensión aplicada, (2) el aumento de la velocidad de fluencia en estado estacionario y (3) la disminución del tiempo de vida útil.

El resultado de los ensayos de rotura a fluencia se representa habitualmente como el logaritmo de la tensión frente al logaritmo del tiempo de vida. En la Figura 10.31 se muestra un gráfico correspondiente al ensayo de una aleación S-590 y puede apreciarse una serie de curvas para diferentes temperaturas. Para algunas aleaciones y para niveles de tensión relativamente grandes, se aprecia que estos gráficos no son lineales.

Se han desarrollado relaciones empíricas en las cuales se expresa la velocidad de fluencia en estado estacionario en función de la temperatura y de la tensión. La dependencia con la tensión puede expresarse según

Relación de la velocidad de deformación por tcrmoflucncia con la tensión aplicada

4 = (10.24)

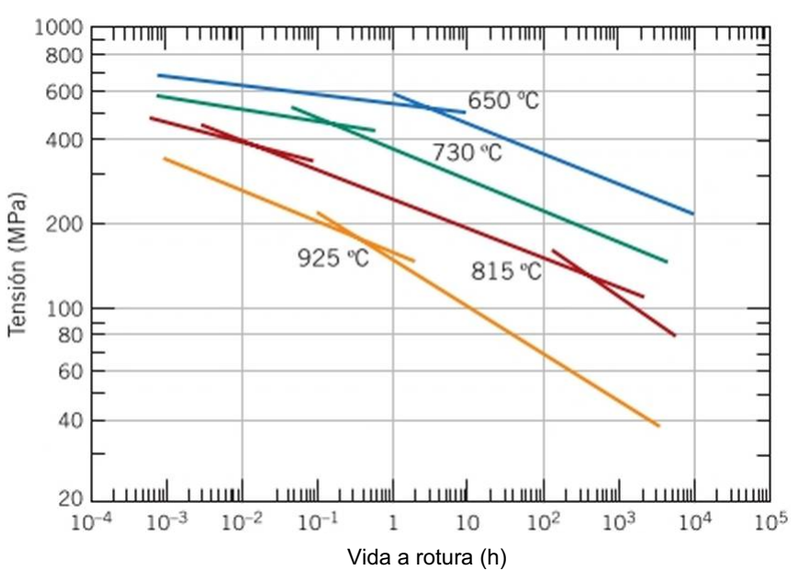



Figura 10.31 Tensión (escala logarítmica) frente a vida a rotura (escala logarítmica) para una aleación S-590 a cuatro temperaturas. (La composición, % en peso, de S-590 es: 20,0 Cr, 19,4 Ni, 19,3 Co, 4,0 W, 4,0 Nb, 3,8 Mo, 1,35 Mn, 0,43 C y el resto Fe). (Reproducción autorizada por ASM International.® Derechos reservados, www.asminternational.org).

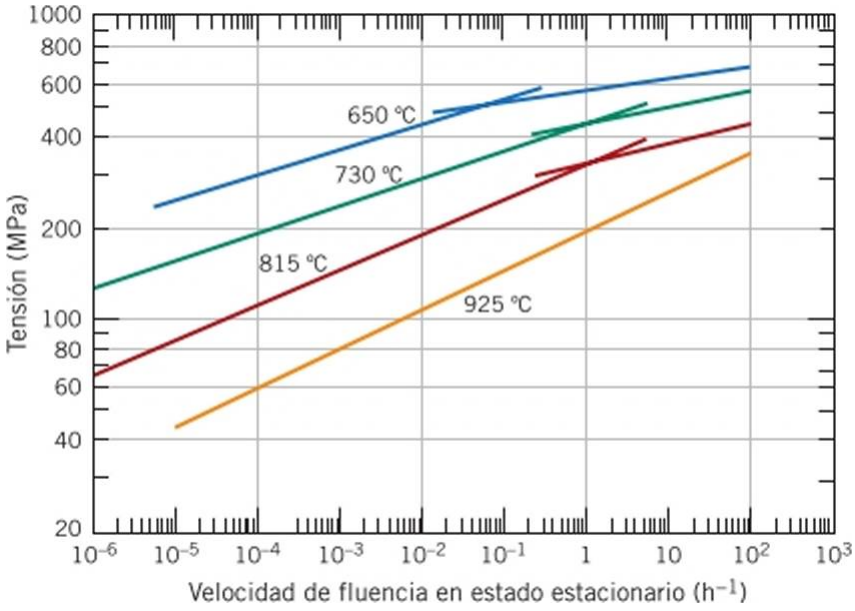



Figura 10.32 Tensión (escala logaritmica) frente a la velocidad de fluencia en estado estacionario (escala logaritmica) para una aleación S-590 a cuatro temperaturas. (Reproducción autorizada por ASM International*. Derechos reservados, www.asminternational.org).

donde $K$\ y $n$ son constantes del material. Un gráfico del logaritmo de¿„ frente al logaritmo de $a$ proporciona una linca recta con pendiente igual a n, tal como se muestra en la Figura 10.32 para una aleación S-590 a cuatro temperaturas. Se aprecia claramente que, para cada temperatura, hay uno o dos segmentos de línea recta.

Dependencia de la velocidad de deformación por termofluencia con la tensión aplicada y la temperatura (K)

Entonces, cuando se considera la influencia de la temperatura,

$$G = \exp\left(-\frac{Q_c}{RT}\right) \qquad (10.25)$$

donde $K_2$ y $Q_c$ son constantes; $Q_c$ es la *energía de activación para la fluencia (creep).*

## PROBLEMA RESUELTO 10.4

### Cálculo de la velocidad de termofluencia en estado estacionario

En la tabla siguiente se recogen datos de velocidad de termofluencia en estado estacionario para el aluminio a 260 °C (533 K):

| *i,* (h ') | <7 (MPa) |
|---|---|
| 2,0 x $10^{4}$- | 3 |
| 3,65 | 25 |

Calcular la velocidad de fluencia en estado estacionario bajo una carga de 10 MPa a 260 °C.

***Solución***

Dado que la temperatura es constante (260 °C), se puede utilizar la Ecuación 10.24 para resolver este problema. Esta ecuación es más útil si se toman logaritmos naturales en ambos miembros,

$$\ln\text{¿}_T = \text{In A? | + ¿tino10.26)} \qquad \text{-)}$$

El enunciado del problema proporciona dos valores de $c_s$ y por tanto, se pueden obtener los valores de $K$\ y $n$ mediante un sistema de dos ecuaciones independientes y, con los valores obtenidos, es posible determinaré, a una tensión de 10 MPa.

La incorporación de los dos conjuntos de datos en la Ecuación 10.26 lleva a las dos expresiones independientes siguientes:

$$\text{In}(2{,}0 \times 10^{4}\text{-h}^{-1}) = \text{InK, + (w)ln(3MPa)}$$

$$\ln(3{,}65\ \text{h '}) = \text{ln/¿! + (w)ln(25 MPa)}$$

Restando la segunda ecuación de la primera, se eliminan los términos In y se tiene que

$$\ln(2{,}0 \times 10^{4}\ h') - \ln(3{,}65\ h^{1}) = (w)[\ln(3\ MPa) - \ln(25\ MPa)]$$

Y la solución para $n$ es

$$w = \frac{\ln(2{,}0 \times 10^{-4}\ h^{-1}) - \ln(3.65\ h^{1})}{[\ln(3\ MPa) - \ln(25\ MPa)]} = 4{,}63$$

Ahora es posible calcular $K_f$ por sustitución de este valor de $n$ en cualquiera de las ecuaciones anteriores. Usando la primera,

$$\text{InAS!} = \ln(2{,}0 \times 10^{4} h') - (4{,}63)\ln(3\ MPa)$$

$$= -13{,}60$$

Por tanto,

$$= \exp(1{,}24 = (13{,}60 \times 10^{6}$$

Y, por último, se calcula $c_x$ para $o$ = 10 MPa por incorporación de estos valores de $n$ y en la ecuación 10.24:

$$c_s = K\backslash <y^{n} = (1{,}24 \times 10^{6})(10\ MPa)^{463}$$

$$= 5{,}3 \times 10^{2} h^{-1}$$

Se han propuesto varios mecanismos teóricos para explicar el comportamiento a termofluencia de diversos materiales; estos mecanismos implican la difusión de vacantes inducida por tensión, difusión en límite de grano, movimiento de dislocaciones y migración de bordes de grano. Cada uno conduce a un valor diferente de exponente de la tensión w en las Ecuaciones 10.24 y 10.25. El mecanismo de fluencia de un material particular se ha podido dilucidar mediante la comparación del valor experimental de $n$ con los valores predichos por los diversos mecanismos. Además, se han establecido correlaciones entre la energía de activación para la fluencia $(Q_c)$ y la energía de activación para la difusión $(Q_d$, Ecuación 7.8).

Los datos de fluencia de esta naturaleza se representan gráficamente para algunos sistemas bien conocidos en forma de diagramas de tensión-temperatura, denominados *mapas de mecanismos de deformación.* Estos mapas indican los regímenes de tensión-temperatura (o áreas) sobre los que actúan diversos mecanismos, y a veces incluyen contornos de velocidad de deformación constante. Así, para una situación de fluencia determinada, conociendo el mapa del mecanismo de deformación adecuado y dos de los tres parámetros (temperatura, nivel de tensión y velocidad de deformación), se puede determinar el tercer parámetro.

## 10.14 MÉTODOS DE EXTRAPOLACIÓN DE DATOS

A menudo la información necesaria de la fluencia de los materiales no se puede obtener de manera práctica mediante ensayos convencionales de laboratorio. Esto es especialmente cierto para exposiciones prolongadas (del orden de años). Una solución a este problema implica la realización de ensayos de tcrmoflucncia o de fluencia a rotura a temperaturas superiores a las requeridas, para períodos de tiempo más cortos y en niveles comparables de tensión, y entonces se hace una extrapolación adecuada a las condiciones en servicio. Un procedimiento de extrapolación muy utilizado emplea el parámetro $m$ de Larson-Miller, definido como

Parámetro de Larson-Miller, en términos de temperatura y tiempo de vida útil

$$m = T(C + \log t_r) \tag{10.27}$$

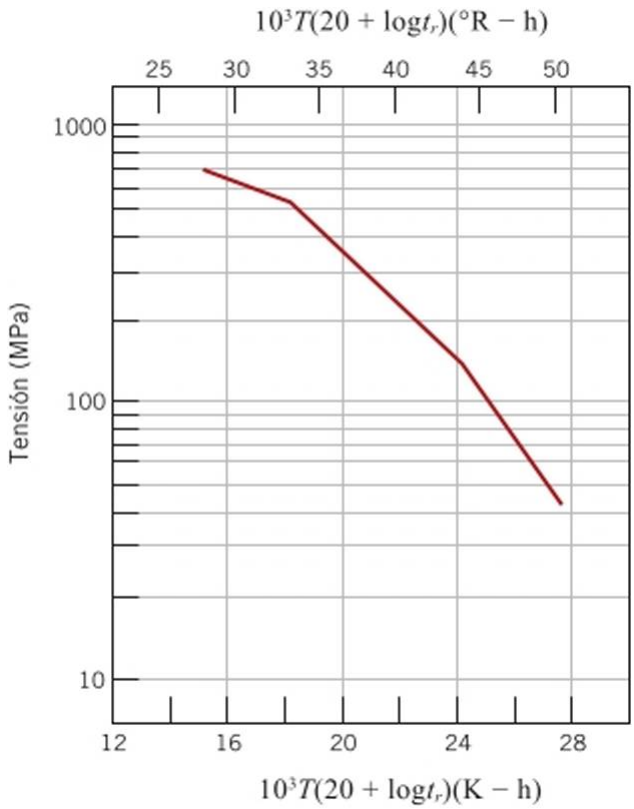



**Figura 10.33** Logaritmo de tensión frente al parámetro de Larson-Miller para una aleación S-590. (De F. R. Larson y J. Miller, *Trans. ASME,* 74, 765, 1952. Reproducción autorizada por ASME).

donde $C$ es una constante (generalmente del orden de 20), $T$ es la temperatura absoluta (en Kelvin) y /, es el tiempo de vida a rotura en horas. El tiempo de vida a rotura de un material determinado, medido en un nivel de tensión específico, varía con la temperatura de tal manera que este parámetro se mantiene constante. Alternativamente, los datos pueden representarse como el logaritmo de la tensión frente al parámetro de Larson-Miller, como se muestra en la Figura 10.33. Este procedimiento se muestra en el siguiente ejemplo de diseño.

## EJEMPLO DE DISEÑO 10.2

### Predicción de vida a rotura

Utilizando los datos de Larson-Miller para la aleación S-590 que se muestran en la Figura 10.33, predecir el tiempo de vida a rotura de un componente que se somete a una tensión de 140 MPa a 800 °C(1073 K).

***Solución***

De la Figura 10.33, a 140 MPa el valor del parámetro de Larson-Miller es igual a 24,0 x $10^3$ para $T$ en K y $t_r$ en h, por tanto,

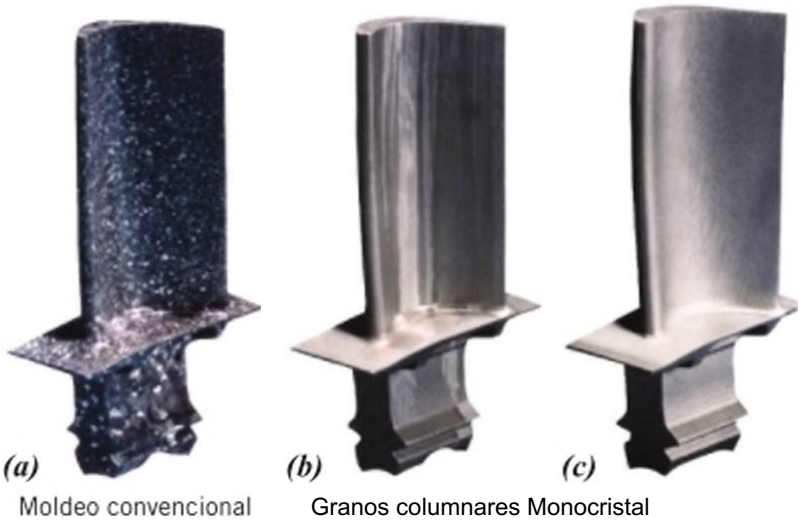
$$24{,}0 \times 10^3 = 7(20 + \log /,)$$
$$= 1073(20 + \log/,)$$

y, aislando el tiempo de vida a rotura, se tiene que

$$22{,}37 = 20 + \log t_r$$
$$t_r = 233 \text{ h } (9{,}7 \text{ días})$$

## 10.15 ALEACIONES PARA APLICACIONES DE ALTA TEMPERATURA

Diversos factores afectan a las características de fluencia de los metales. Éstos incluyen temperatura de fusión, módulo clástico y tamaño de grano. En general, cuanto mayor es la temperatura de fusión, mayor es el módulo clástico; cuanto mayor es el tamaño de grano,




Cortesía de Pratt & Whitney

**Figura 10.34** *(a)* Alabe de turbina policristalino elaborado mediante una técnica convencional de moldeo. La resistencia a la fluencia a elevada temperatura aumenta a consecuencia de la estructura de granos columnares orientados (/>), producida por una sofisticada técnica de solidificación direccional. La resistencia a la fluencia se mejora mucho más cuando se utilizan alabes monocristalinos (c).

mejor es la resistencia de un material a la fluencia. En relación con el tamaño de grano, una estructura de grano fino posibilita mayor deslizamiento de límites de grano, lo que se traduce en mayores velocidades de fluencia. Este efecto se puede contrastar con la influencia del tamaño de grano en el comportamiento mecánico a bajas temperaturas, es decir, que provoca un incremento tanto en la resistencia (Sección 9.8) como en la dureza (Sección 10.6).

Los aceros inoxidables (Sección 13.2) y las superaleaciones (Sección 13.9) son especialmente resistentes a la fluencia y se emplean habitualmente en aplicaciones en servicio a temperaturas elevadas. La resistencia a la fluencia de las superaleaciones se puede mejorar mediante aleación por solución sólida y también por la formación de fases en forma de precipitados. Además, se utilizan técnicas avanzadas de conformado, como la solidificación direccional, que produce componentes con pocos granos grandes y muy alargados o bien componentes monocristalinos (Figura 10.34).

## RESUMEN

**Introducción**

- Las tres causas más comunes de rotura son
  - Selección de materiales o procesamiento inadecuados
  - Diseño incorrecto del componente
  - Mal uso de componentes

**Fundamentos de fractura**

- La fractura en respuesta a una carga de tracción y a temperaturas relativamente bajas puede ocurrir en modo dúctil o frágil.
- Normalmente se prefiere que ocurra fractura dúctil porque
  - Se pueden tomar medidas preventivas ya que la evidencia de deformación plástica indica que la fractura es inminente.
  - Se requiere más energía para inducir la fractura dúctil que para una fractura frágil.
- Las grietas en materiales dúctiles se denominan *estables,* es decir, que no se propagan sin un aumento de la tensión aplicada.
- En materiales frágiles las grietas son *inestables,* es decir, la propagación de fisuras, una vez iniciadas, continúa espontáneamente aun sin aumento en el nivel de tensión.

**Fractura dúctil**

- En metales dúctiles son posibles dos perfiles de fractura a tracción:
  - Por fractura en el punto de estrangulamiento cuando la ductilidad es alta (Figura 10.1a).
  - Con una cstricción moderada y un perfil de fractura de copa y cono (Figura 10.1/?) cuando el material es menos dúctil.

**Fractura frágil**

- En *una fractura frágil* la superficie de fractura es relativamente plana y perpendicular a la dirección de la carga de tracción aplicada (Figura 10.1c).

- En materiales frágiles policristalinos son posibles dos vías de propagación de grietas: *transgranular* (a través de granos) e *intergranular* (entre granos).

### Principios de mecánica de la fractura

- La discrepancia significativa entre los valores de resistencia a fractura reales y teóricos de materiales frágiles se explica por la existencia de pequeños defectos, que son capaces de multiplicar una tensión aplicada en sus proximidades, lo que lleva finalmente a la formación de grietas. La fractura se produce cuando la fuerza de cohesión teórica se excede en la punta de uno de estos defectos.
- La tensión máxima que puede existir en la punta de una grieta (orientada como en la Figura 10.8a) depende de la longitud de la grieta y del radio de curvatura en la punta, así como del esfuerzo de tracción aplicado, de acuerdo con la Ecuación 10.1.
- Las esquinas agudas pueden actuar también como concentradores de tensiones y deben evitarse en el diseño de estructuras sometidas a tensiones.
- Hay tres modos de crecimiento de una fisura (Figura 10.10): por apertura (modo tracción), por deslizamiento (modo compresión) y por desgarro (modo cizalladura).
- Una condición de deformación plana se produce cuando el espesor de la muestra es mucho mayor que la longitud de la fisura, es decir, que no hay ninguna componente de deformación perpendicular a las caras de la muestra.
- La tenacidad de fractura de un material es indicativa de su resistencia a la rotura frágil cuando está presente una grieta. En condiciones de deformación plana (y en modo de carga I), depende de la tensión aplicada, de la longitud de la grieta y del parámetro adimensional F, como se representa en la Ecuación 10.5.
- $K_{fc}$ es el parámetro utilizado normalmente para el diseño de componentes; su valor es relativamente grande para materiales dúctiles (y pequeño para frágiles) y depende de la microestructura, de la velocidad de deformación y de la temperatura.
- Respecto al diseño frente a la posibilidad de fractura, las limitaciones se deben asociar a la tenacidad de fractura del material, al nivel de tensión y al límite de detección del tamaño del defecto.

### Ensayos de tenacidad a fractura

- Los tres factores que pueden provocar transición dúctil-frágil en un metal son: la acción de tensiones a temperaturas relativamente bajas, velocidades de deformación elevadas y la presencia de una entalla aguda.
- Cualitativamente, el comportamiento a fractura de los materiales se puede determinar usando ensayos de impacto Charpy y ensayos de impacto Izod (Figura 10.12).
- A partir de la relación de la energía de impacto medida (o la apariencia de la superficie de fractura) con la temperatura, es posible determinar si un material experimenta transición dúctil-frágil y, si lo hace, el rango de temperatura en el que se produce tal transición.
- Los aceros de baja resistencia tipifican esta transición dúctil-frágil y, para aplicaciones estructurales, se deben utilizar a temperaturas superiores a las de la zona de transición. Además, los metales FCC de baja resistencia, la mayoría de los metales HCP y los materiales de alta resistencia no experimentan esta transición dúctil-frágil.
- En las aleaciones de acero de baja resistencia, la temperatura de transición de dúctil a frágil puede reducirse disminuyendo el tamaño de grano y también el contenido en carbono.

### Fatiga

- La fatiga es un tipo de fallo catastrófico común en el cual el nivel de tensión aplicada varía con el tiempo; se produce cuando el nivel máximo de tensión puede ser considerablemente menor que el límite de fluencia estático.

### Tensiones cíclicas

- Las tensiones fluctuantes se clasifican en tres modos generales de ciclo de tensión frente al tiempo: ciclo de tensión invertida, repetida y aleatoria (Figura 10.17). Los dos primeros modos se caracterizan en términos de tensión media, intervalo de tensiones y amplitud de la tensión.

**La curva *S-N***

- Los datos de ensayo se representan en gráficos de tensión (normalmente, amplitud de tensión) frente al logaritmo del número de ciclos hasta rotura.
- Para muchos metales y aleaciones, la tensión disminuye continuamente al aumentar el número de ciclos a rotura; la resistencia a fatiga y la vida a la fatiga son parámetros utilizados para caracterizar el comportamiento a fatiga de estos materiales (Figura 10.19Z>).
- Para otros metales (p. ej. aleaciones férricas y de titanio) en algún momento la tensión deja de disminuir y se convierte en independiente del número de ciclos; el comportamiento a fatiga de estos materiales se expresa en términos de límite de fatiga (Figura 10.19A).

**Iniciación y propagación de fisuras**

- Las grietas de fatiga normalmente se inician o nuclean sobre la superficie de un componente en un cierto punto de concentración de tensiones.
- Dos características de las superficies de fatiga son las marcas de playa *(beachmarks)* y las estrías.

  Las *marcas de playa* se forman en los componentes en que se producen interrupciones de la tensión aplicada; normalmente se pueden observar a simple vista.

  Las *estrías* de fatiga son de dimensiones microscópicas y se cree que cada una representa la distancia de avance del extremo de la fisura en un solo ciclo de carga.

**Factores que afectan a la vida a fatiga**

- Las medidas que se pueden tomar para prolongar la vida a fatiga incluyen:

  Reducción del nivel de tensión media
  Eliminación de discontinuidades superficiales agudas
  Mejora del acabado superficial mediante pulido de la superficie
  Inducción de esfuerzos residuales de compresión por granallado *(shotpeening)*
  Endurecimiento superficial mediante procesos de Carburación (cementación) o nitruración

**Efectos medioambientales**

- Se pueden inducir tensiones térmicas en componentes expuestos a fluctuaciones de temperatura elevada y cuando la dilatación o contracción térmica está restringida; la fatiga en estas condiciones se denomina *fatiga térmica.*
- La presencia de un ambiente químicamente activo puede dar lugar a una reducción de la vida de un componente por fatiga con corrosión. Las medidas que se pueden tomar para evitar este tipo de fatiga incluyen:

  La aplicación de un recubrimiento superficial
  La utilización de un material más resistente a la corrosión
  La reducción de la corrosividad del entorno
  La reducción del nivel de tensión de tracción aplicada
  La inducción de esfuerzos residuales de compresión sobre la superficie de la muestra

**Curvas generalizadas de termofluencia**

- La deformación plástica dependiente del tiempo en metales sometidos a carga (o tensión) constante y a temperaturas superiores a aproximadamente 0,4*T*,, se denomina fluencia.
- Una curva típica de fluencia (deformación en función del tiempo) exhibe normalmente tres regiones distintas (Figura 10.29): fluencia transitoria (o primaria), en estado estacionario (o secundaria) y terciaria.
- Los parámetros de diseño importantes disponibles a partir de las curvas de termofluencia incluyen la velocidad de fluencia en estado estacionario (pendiente de la región lineal) y el tiempo de vida a rotura (Figura 10.29).

**Efecto de la tensión y la temperatura**

- Tanto la temperatura como el nivel de tensión aplicada influyen en el comportamiento de fluencia. El aumento de cualquiera de estos parámetros produce los siguientes efectos:

  Un aumento en la deformación inicial instantánea
  Un aumento en la velocidad de fluencia en estado estacionario
  Una disminución en el tiempo de vida a rotura

- Se ha presentado una expresión analítica que relaciona con la temperatura y la tensión (Ecuación 10.25).

Métodos de extrapolación de datos

- Es posible extrapolar datos de ensayos de fluencia a temperaturas inferiores/regímenes de tiempo superiores, mediante el gráfico del logaritmo de la tensión frente al parámetro Larson-Miller en una aleación particular (Figura 10.33).

Aleaciones para aplicaciones de alta temperatura

- Las aleaciones metálicas que son especialmente resistentes a la fluencia tienen valores elevados de módulo clástico y de temperatura de fusión; éstas incluyen las supcralcaciones, los aceros inoxidables y los metales refractarios. Se utilizan diversas técnicas de procesado para mejorar las propiedades de fluencia de estos materiales.

## Términos y conceptos importantes

Concentrador de tensiones
Deformación plana
Endurecimiento superficial
Energía de impacto
Ensayo Charpy
Ensayo Izod
Fatiga
Fatiga con corrosión
Fatiga térmica
Fractura dúctil
Fractura frágil
Fractura intergranular
Fractura transgranular
Límite de fatiga
Mecánica de la fractura
Resistencia a fatiga
Tenacidad de fractura
Tenacidad de fractura en deformación plana
Tcrmoflucncia
Transición dúctil a frágil
Vida a fatiga

## REFERENCIAS


*ASM Handbook,* Vol. 11, *Failure Analysis and Prevention,* ASM International. Materials Park. OH. 2002.

*ASM Handbook.* Vol. 12, *Fractography,* ASM International, Materials Park, OH, 1987.

*ASM Handbook,* Vol. 19, *Fatigue and Fracture.* ASM International, Materials Park, OH, 1996.

Boyer. H. E. (Editor), *Atlas of Creep and Stress-Rupture Curves,* ASM International, Materials Park, OH, 1988.

Boyer, H. E. (Editor), *Atlas of Fatigue Curves,* ASM International, Materials Park. OH, 1986.

Brooks, C. R. y A. Choudhury, *Failure Analysis of Engineering Materials.* McGraw-Hill, New York, 2002.

Colangelo, V. J. y F. A. Heiser, *Analysis of Metallurgical Failures,* 2nd edition, Wiley, New York, 1987.

Collins, J. A.. *Failure of Materials in Mechanical Design.* 2nd edition, Wiley, New York, 1993.

Dennies, D. R, *How to Organize and Run a Failure Investigation.* ASM International, Materials Park. OH, 2005.

Dieter, G. E., *Mechanical Metallurgy,* 3rd edition, McGraw-Hill, New York. 1986.

Esaklul, K. A., *Handbook of Case Histories in Failure Analysis,* ASM International, Materials Park, OH, 1992 and 1993. In two volumes.

Hertzberg, R. W., R. P. Vinci y J. L. Hertzbcrg, *Deformation and Fracture Mechanics of Engineering Materials.* 5th edition, Wiley, Hoboken, NJ, 2013.

Liu, A. E, *Mechanics and Mechanisms of Fracture: An Introduction.* ASM International. Materials Park. OH, 2005.

McEvily, A. .1., *Metal Failures: Mechanisms, Analysis, Prevention.* Wiley. New York, 2002.

Stevens, R. !.. A. Fatemi, R. R. Stevens y H. O. Fuchs, *Metal Fatigue in Engineering,* 2nd edition, Wiley, New' York, 2000.

Wulpi, D. J., *Understanding How Components Fail,* 2nd edition. ASM International. Materials Park, OH, 1999.


## CUESTIONES Y PROBLEMAS

### *Principios de mecánica de la fractura*

**10.1** ¿Cuál es la magnitud de la tensión máxima en la punta de una grieta interna que tiene un radio de curvatura de 2,5 mm x $10^{4}$ y una longitud de grieta de 2,6 x $10^{2}$ mm cuando se aplica un esfuerzo a tracción de 170 MPa?

**10.2** Estimar la resistencia a rotura teórica de un material frágil si se sabe que la fractura se produce por la propagación de una grieta superficial de forma elíptica, de 0,28 mm de longitud y con un radio de curvatura en la punta de 1,2 x $10^{3}$ mm, bajo una tensión aplicada de 1200 MPa.

**10.3** Si la energía de superficie específica para el vidrio de sosa-cal es de 0,30 J/nr, a partir de los datos de la Tabla 14.1, calcular la tensión crítica requerida para la propagación de una grieta superficial de 0,05 mm de longitud.

**10.4** Un componente de poliestireno no debe fallar cuando se aplica una tensión de tracción de 1,25 MPa. Determinar la longitud máxima permitida para una grieta superficial si la energía superficial del poliestireno es de 0,50 $J/m^2$. Suponer un módulo elástico de 3,0 GPa.

**10.5** Una probeta de acero 4340, que tiene una tenacidad a fractura en deformación plana de

45MPaVm, está expuesta a una tensión de 1000 MPa. Si se sabe que la mayor grieta superficial tiene una longitud de 0,76 mm, ¿se romperá la probeta? ¿Por que sí o por que no? Suponer que el parámetro $Y$ tiene un valor de 1,0.

**10.6** Un componente aeronáutico se fabrica con una aleación de aluminio que tiene una tenacidad de fractura en deformación plana de 35 MPa $\sqrt{m}$. Se ha determinado que la fractura se produce bajo un esfuerzo de 250 MPa cuando la longitud de la grieta interna máxima (o crítica) es de 2,0 mm. Para este mismo componente y la misma aleación, ¿se producirá fractura bajo una tensión de 325 MPa si la longitud máxima de grieta interna es de 1,1 mm? ¿Por qué sí o por qué no?

**10.7** Suponer que un componente del ala de un avión está fabricado de una aleación de aluminio que tiene una tenacidad de fractura en deformación plana de 40 MPa \ m. Se ha determinado que la fractura se produce bajo una tensión de 365 MPa cuando la longitud máxima de grieta interna es de 2,6 mm. Para este mismo componente y aleación, calcular el nivel de tensión al que se produce la fractura para una grieta interna crítica de 4,0 mm de longitud.

**10.8** Una plancha de grandes dimensiones está fabricada de una aleación de acero que tiene una tenacidad de fractura en deformación plana de 55 MPaVm. Si durante el uso en servicio se expone a un esfuerzo de tracción de 200 MPa, determinar la longitud mínima de la grieta superficial que dará lugar a la fractura. Suponer un valor de 1.0 para $Y$.

**10.9** Calcular la longitud máxima permitida de grieta interna para un componente de aluminio 7075-T651 (Tabla 10.1) que se carga a una tensión equivalente a la mitad de su límite clástico. Suponer que el valor de fes 1,35.

**10.10** Un componente estructural en forma de plancha de grandes dimensiones debe ser fabricado a partir de un acero que tiene una tenacidad de fractura en deformación plana de 77,0 MPa Vm y un límite elástico de 1400 MPa. El límite de resolución del aparato para la detección de fallos es de 4,1 mm. Si la tensión de diseño es la mitad del límite clástico y el valor de $Y$ es igual a 1,0, determinar si se podrá detectar un fallo crítico para este componente.

**10.11** Tras consultar otras referencias, escribir un breve informe sobre una o dos técnicas de ensayos no destructivos que se utilizan para detectar y medir defectos internos o superficiales en aleaciones metálicas.

## *Ensayos de tenacidad de fractura*

**10.12** Considerar los datos tabulados que se han recogido a partir de una serie de pruebas de impacto Charpy en una fundición dúctil

| Temperatura (°C) | Energía de impacto (J ) |
|---|---|
| -25 | 124 |
| -50 | 123 |
| -75 | 115 |
| -85 | 100 |
| -100 | 73 |
| -110 | 52 |
| -125 | 26 |
| -150 | 9 |
| -175 | 6 |

**(a)** Representar gráficamente los datos de energía de impacto frente a temperatura.

**(b)** Determinar la temperatura de transición dúctil-frágil como la temperatura correspondiente al valor medio de las energías de impacto máxima y mínima.

(c) Determinar la temperatura de transición dúctil-frágil a la que la energía de impacto es de 80 J.

**10.13** Considerar los datos tabulados que se han recogido a partir de una serie de pruebas de impacto Charpy en un acero 4140 templado y revenido.

| Temperatura (°C) | Energía de impacto (J) |
|---|---|
| 100 | 89,3 |
| 75 | 88,6 |
| 50 | 87,6 |
| 25 | 85,4 |
| 0 | 82,9 |
| -25 | 78,9 |
| -50 | 73,1 |
| -65 | 66,0 |
| -75 | 59,3 |
| -85 | 47,9 |
| -100 | 34,3 |
| -125 | 29,3 |
| -150 | 27,1 |
| -175 | 25,0 |

**(a)** Representar gráficamente los datos de energía de impacto frente a temperatura.

**(b)** Determinar la temperatura de transición dúctil-frágil como la temperatura correspondiente al

valor medio de las energías de impacto máxima y mínima.

**(c)** Determinar la temperatura de transición dúctil-frágil a la que la energía de impacto es de 70 J.

### *Tensiones cíclicas*
### *La curva S-N*

**10.14** Se ha realizado un ensayo de fatiga en el que la tensión media era de 50 MPa y la amplitud de esfuerzo era de 225 MPa.

**(a)** Calcular los valores de tensión máxima y mínima.

**(b)** Calcular el cociente de tensiones.

**(c)** Calcular la magnitud del intervalo de tensión.

**10.15** Una barra cilindrica de acero 1045 (Figura 10.20) se somete a tensiones cíclicas de tracción-compresión a lo largo de su eje. Si la amplitud de carga es de 22000 N, calcular el diámetro mínimo permitido en la barra para asegurar que no se producirá rotura por fatiga. Suponer un factor de seguridad de 2,0.

**10.16** Una varilla cilindrica de 8,0 mm de diámetro, fabricada a partir de una aleación de latón rojo (Figura 10.20) se somete a ciclos de carga invertida, tensión-compresión, a lo largo de su eje. Si las cargas máximas a tracción y a compresión son de +7500 N y -7500 N, respectivamente, determinar su vida a la fatiga. Suponer que el gráfico de la Figura 10.20 corresponde a la amplitud de tensión.

**10.17** Una barra cilindrica de 12,5 mm de diámetro fabricada en una aleación 2014-T6 (Figura 10.20) se somete a ciclos repetidos de carga tracción-compresión a lo largo de su eje. Calcular las cargas máxima y mínima que se han de aplicar para que la vida a fatiga sea de 1,0 x 10 ciclos. Suponer que los valores de tensión del eje vertical del gráfico corresponden a la amplitud de tensión y que se tomaron para una tensión media de 50 MPa.

**10.18** Los datos de fatiga de una aleación de latón se muestran a continuación:

| **Amplitud de tensión (MPa)** | **N° de ciclos a rotura** |
|---|---|
| 310 | 2 x 10' |
| 223 | 1 X I0$^6$ |
| 191 | 3 x I0$^6$ |
| 168 | 1 x 10$^7$ |
| 153 | 3 x 10’ |
| 143 | 1 x 10* |
| 134 | 3 x 10* |
| 127 | 1 x 10$^9$ |

**(a)** Dibujar la curva S-/V (amplitud de tensión frente al logaritmo del n°. de ciclos a rotura) con estos datos.

**(b)** Determinar la resistencia a fatiga a 5 $^x$ 10$^5$ ciclos.

**(c)** Determinar la vida a fatiga para 200 MPa.

**10.19** Suponer que los datos de fatiga de la aleación de latón del problema 10.18 se obtuvieron a partir de ensayos de torsión y que un eje de esta aleación se va a utilizar en un acoplamiento unido a un motor eléctrico que trabaja a 1500 rpm. Indicar la amplitud máxima posible a torsión para cada uno de los siguientes valores de vida a fatiga del acoplamiento: **(a)** 1 año, **(b)** 1 mes, **(c)** 1 día y **(d)** 2 horas.

**10.20** Los datos de fatiga correspondientes a una fundición dúctil son los siguientes:

| **Amplitud de tensión \|MPa\|** | **N° de ciclos a rotura** |
|---|---|
| 248 | 1 x 10' |
| 236 | 3 x 10' |
| 224 | 1 x I0$^6$ |
| 213 | 3 x I0$^6$ |
| 201 | 1 x 10’ |
| 193 | 3 x 10’ |
| 193 | 1 x 10* |
| 193 | 3 x 10* |

**(a)** Dibujar la curva *S-N* (amplitud de tensión frente al logaritmo del n°. de ciclos a rotura) con estos datos.

**(b)** ¿Cuál es el límite a fatiga de esta aleación?

**(c)** Determinar los valores de vida a fatiga para amplitudes de tensión de 230 MPa y 175 MPa.

**(d)** Estimar los valores de resistencia a fatiga en 2 x 10$^5$ y 6 $^x$ 10$^6$ ciclos.

**10.21** Suponer que los datos de fatiga para la fundición del Problema 10.20 corresponden a ensayos de flexión rotativa. Un cilindro de esta aleación se usará en un eje de automóvil que ha de girar a una velocidad de rotación media de 750 revoluciones por minuto. Indicar los valores máximos de tiempo de vida, en uso continuo, permitidos para los siguientes niveles de tensión: (a) 250 MPa, (b) 215 MPa, (c) 200 MPa y (d) 150 MPa.

**10.22** Tres probetas de fatiga idénticas (A, B y C) se fabrican a partir de una aleación no férrica. Cada una de ellas se somete a uno de los ciclos de tensión máxima-mínima que se indican en la tabla siguiente; la frecuencia es la misma para las tres probetas.

| Probeta | '7"™ (MPa) | <7$_{min}$ (MPa) |
|---|---|---|
| A | 1450 | 2350 |
| B | 1400 | 2300 |
| C | +340 | -340 |

**(a)** Ordenar los valores de tiempos de vida a fatiga de estas tres probetas, de mayor a menor.
**(b)** Justificar estos valores mediante un gráfico esquemático *S-N.*

**10.23** Citar cinco factores que pueden conducir a la dispersión en datos de vida a fatiga.

### *Iniciación y propagación de fisuras*
### *Factores que afectan a la vida a fatiga*

**10.24** Explicar brevemente la diferencia entre las estrías de fatiga y las marcas de playa tanto en términos de (a) tamaño como (b) de origen.

**10.25** Enumerar cuatro medidas que se pueden tomar para aumentar la resistencia a fatiga de una aleación metálica.

### *Comportamiento generalizado de fluencia*

**10.26** Indicar los valores aproximados de temperatura a los que la tcrmoflucncia se convierte en una consideración importante para cada uno de los siguientes metales: níquel, cobre, hierro, tungsteno, plomo y aluminio.

**10.27** Los siguientes datos de termofluencia fueron tomados en una aleación de aluminio a 400 °C (673 K) y a una tensión constante de 25 MPa. Representar gráficamente los datos de deformación frente al tiempo; a continuación, determinar la velocidad de fluencia mínima o en estado estacionario. *Nota'.* Los valores de deformación inicial e instantánea no están incluidos.

| Tiempo (min) | Deformación | Tiempo (min) | Deformación |
|---|---|---|---|
| 0 | 0,000 | 16 | 0,135 |
| 2 | 0,025 | 18 | 0,153 |
| 4 | 0.043 | 20 | 0,172 |
| 6 | 0,065 | 22 | 0,193 |
| 8 | 0,078 | 24 | 0,218 |
| 10 | 0.092 | 26 | 0,255 |
| 12 | 0,109 | 28 | 0,307 |
| 14 | 0,120 | 30 | 0,368 |

### *Efecto de la tensión y de la temperatura*

**10.28** Una probeta de 760 mm de longitud de una aleación S-590 (Figura 10.32) se expone a una tensión de tracción de 80 MPa a 815 °C (1088 K). Determinar su alargamiento después de 5000 h. Suponer que la suma de alargamientos tanto por fluencia instantánea como primaria valen 1,5 mm.

**10.29** Para una probeta cilindrica de una aleación S-590 (Figura 10.32), con un diámetro original de 10 mm y una longitud de 505 mm, calcular la carga a tracción necesaria para producir un alargamiento total de 145 mm después de 2000 horas a 730 °C (1003 K). Suponer que la suma de alargamientos por fluencia instantánea y primaria es de 8,6 mm.

**10.30** Si un componente fabricado a partir de una aleación S-590 (Figura 10.31) se expone a una tensión de tracción de 300 MPa a 650 °C (923 K), estimar su vida a ruptura.

**10.31** Un componente cilindrico construido a partir de una aleación S-590 (Figura 10.31) tiene un diámetro de 12,5 mm. Determinar la carga máxima que podrá aplicarse para garantizar una vida de 500 horas a 925 °C(1198 K).

**10.32** A partir de la Ecuación 10.24, si se representa gráficamente el logaritmo de $c_x$ frente al logaritmo de ti, se obtiene una línea recta, cuya pendiente es el valor de exponento de tensión *n.* Utilizando la Figura 10.32, determinar el valor de *n* para la aleación S-590 a 925 °C y a partir de los segmentos rectos iniciales (es decir, a menor temperatura) a 650 °C, 730 °C y 815 °C.

**10.33** **(a)** Calcular la energía de activación de fluencia *($Q_c$* en la Ecuación 10.25) para la aleación S-590 si el comportamiento en estado estacionario es el que se muestra en la Figura 10.32. Utilizar los datos tomados a una tensión de 300 MPa y a temperaturas de 650 °C y 730 °C. Suponer que el exponente de tensión *n* es independiente de la temperatura, **(b)** EstimarG a 600 °C (873 K) y 300 MPa.

**10.34** En la tabla siguiente se muestran datos de fluencia en estado estacionario para el níquel a 1000 °C(1273 K):

| | <j [MPa] |
|---|---|
| I0$^4$ | 15 |
| 10$^{-6}$ | 4.5 |

Si se sabe que la energía de activación de fluencia es igual a 272000 J/mol, calcular la velocidad de fluencia en estado estacionario a una temperatura de 850 °C (1123 K) y una tensión de 25 MPa.

**10.35** Los datos de fluencia en estado de estacionario de un acero inoxidable, a una tensión de 70 MPa son:

| C (s ') | T(K) |
|---|---|
| 1.0 x I0$^{5-}$ | 977 |
| 2,5 x 10 | 1089 |

Si se sabe que el valor del exponente de tensión $n$ para esta aleación es igual a 7,0, calcular la velocidad de fluencia en estado estacionario a 1250 K y a un nivel de tensión de 50 MPa.

### *Aleaciones para aplicaciones de alta temperatura*

**10.36** Citar tres técnicas metalúrgicas o de procesado que se emplean para mejorar la resistencia a fluencia de aleaciones metálicas.

### *Problemas de hoja de cálculo*

**10.1 HC** Dado un conjunto de datos de amplitud de tensión y de ciclos a rotura, desarrollar una hoja de cálculo que permita generar un gráfico de 5 frente a log *N*.

**10.2HC** Dado un conjunto de datos de deformación y de tiempo, desarrollar una hoja de cálculo que permita generar un gráfico de deformación frente a tiempo y calcular, a partir de éste, la velocidad de fluencia en estado estacionario.

## PROBLEMAS DE DISEÑO

**10.D1** A título individual o en grupo de estudiantado, obtener un objeto/estructura/componente que haya fallado (puede venir de su casa, de un taller de reparación de automóviles, de una ferretería, etc.). Llevar a cabo una investigación para determinar la causa y el tipo de fallo (fractura simple, fatiga, fluencia). Proponer, además, medidas que se puedan tomar para prevenir futuros incidentes de fallo de este tipo. Por último, elaborar un informe que agrupe estas cuestiones.

### *Principios de mecánica de la fractura*

**10. D2 (a)** Para el tanque esférico de pared delgada comentado en el Ejemplo de Diseño 10.1, a partir del criterio de tamaño critico de fisura [abordado en la parte (a)], clasificar los siguientes polímeros de longitud de grieta crítica mayor a menor: nylon 6,6 (50% humedad relativa), policarbonato, poli(ctilcn tcrcftalato) y poli(mctacrilato de metilo). Opinar sobre el rango de magnitud de los valores calculados en esta clasificación, respecto a los valores para aleaciones metálicas dispuestos en la Tabla 10.3. Para los cálculos, utilizar los datos de las tablas B.4 y B.5 del Apéndice B.

**(b)** Ahora clasificar estos mismos cuatro polímeros en relación con la presión máxima permisible según el criterio de fugas antes de rotura, como se describe en la parte (b) del Ejemplo de Diseño 10.1. Comentar estos valores en relación con los de las aleaciones metálicas tabulados en la Tabla 10.4.

### *Métodos de extrapolación de datos*

**10. D3** Un componente de aleación S-590 (Figura 10.33) debe tener una vida a rotura por fluencia de al menos 100 días en 500 °C (773 K). Calcular el máximo nivel de tensión admisible.

**10.D4** Considerar un componente de aleación S-590 (Figura 10.33) que se somete a una tensión de 200 MPa. ¿A qué temperatura tendrá una vida a ruptura de 500 h?

**10.D5** Predecir el tiempo a ruptura de un componente de acero inoxidable 18-8 Mo (Figura 10.34) que se somete a una tensión de 80 MPa a 700 °C (973 K).

**10.D6** Considerar un componente de acero inoxidable 18-8 Mo (Figura 10.35) que se expone a una temperatura de 500 °C (773 K). ¿Cuál es el máximo nivel de tensión admisible para una vida útil a rotura de 5 años?

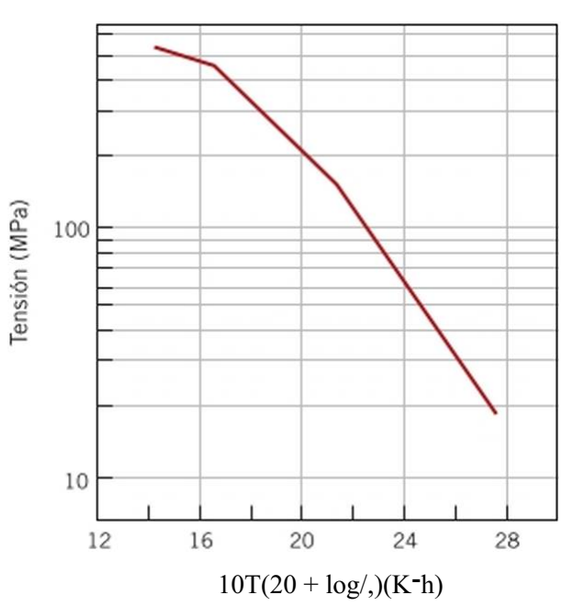
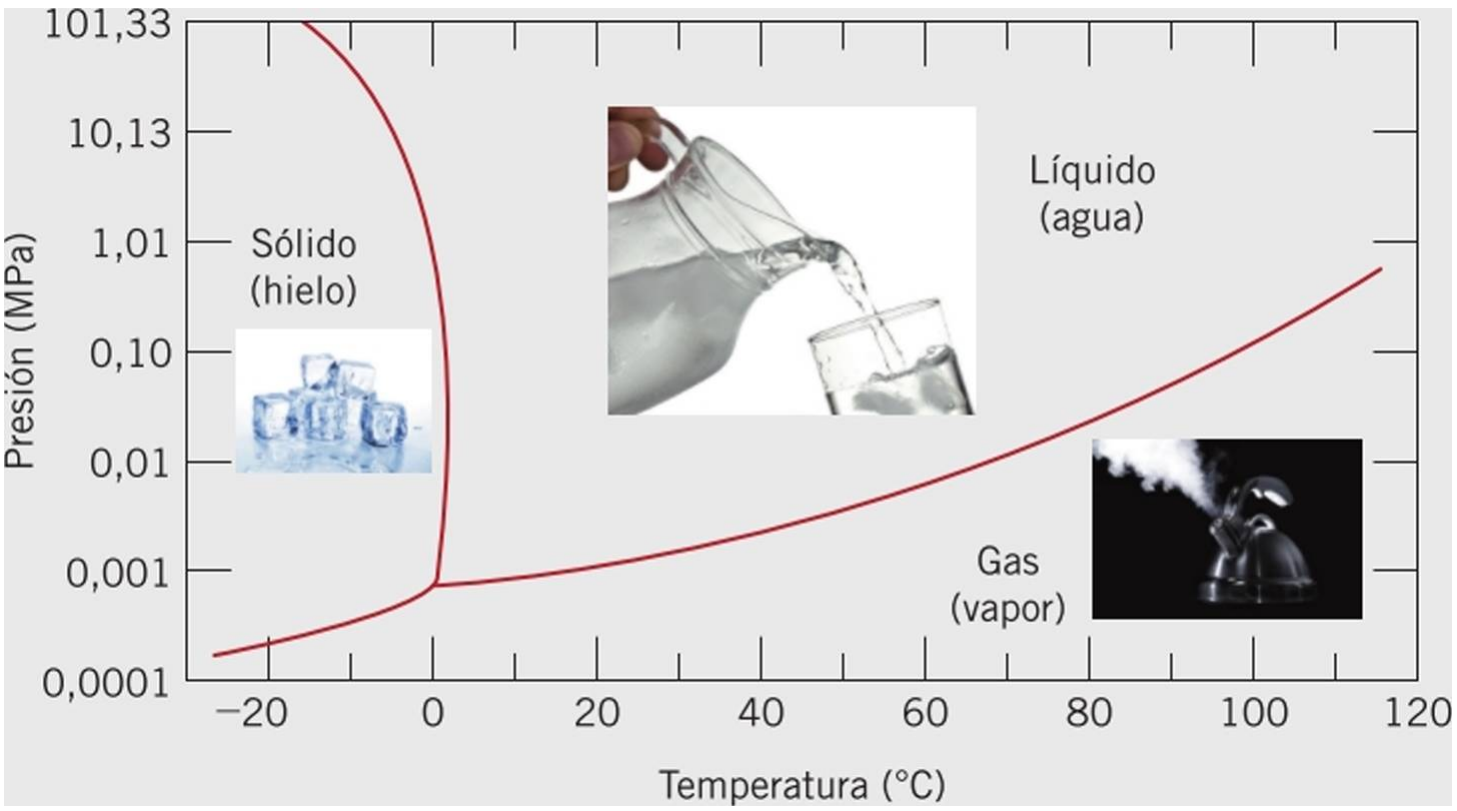



Figura 10.35 Logaritmo de la tensión frente al parámetro Larson-Miller para un acero inoxidable 18-8 Mo. (De F. R. Larson y J. Miller, *Trans. ASME.* 74. 765, 1952. Reproducción autorizada por ASME).

# Capítulo 11 Diagramas de fases

E! gráfico adjunto es el diagrama de fases para el agua pura. Los parámetros representados son la presión exterior (eje vertical, escala logarítmica) frente a la temperatura. En cierto sentido este diagrama es un mapa en el que se delimitan tres fases muy conocidas: sólido (hielo), líquido (agua) y gas (vapor). Las tres curvas rojas representan tres límites de fase que definen estas regiones. Una fotografía localizada en cada región muestra un ejemplo de estas fases: cubos de hielo, agua líquida que llena un vaso y vapor que sale de un hervidor. (Fotografías de izquierda a derecha: © AlexStar / iStockphoto, © Canbalci / iStockphoto, © IJzendoorn / iStockphoto.)



£' Achim Baqu&StockphouV

En esta fotografía se muestran las tres fases del agua: hielo (iceberg), agua (océano o mar) y vapor (nube). Estas tres fases no están en equilibrio entre sí.

## ¿POR QUE ESTUDIAR *Diagramas de fases?*

Una de las razones por las que el conocimiento y la comprensión de los diagramas de fases son importantes en ingeniería se refiere al diseño y control de los procedimientos de tratamiento térmico, ya que algunas propiedades de los materiales son función de su microestructura y, por consiguiente, de su historia térmica. A pesar de que la mayoría de los diagramas de fases representan microestructuras y estados estables (de equilibrio), también son útiles en la comprensión del desarrollo y preservación de estructuras de no equilibrio y de sus correspondientes propiedades, a menudo más interesantes que las asociadas al estado de equilibrio. Esto está acertadamente ilustrado por el fenómeno del endurecimiento por precipitación (Sección 17.7).

Objetivos de aprendizaje

Después del estudio de este capítulo se debería poder hacer lo siguiente:

1. (a) Esquematizar diagramas de fases isomorfos y eutécticos.
   (b) Designar los dominios de fases de estos diagramas.
   (c) Etiquetar las regiones liquidus, solidus y líneas solvus.
2. Dado un diagrama de fases binario, designar la composición de la aleación y su temperatura; y, suponiendo que la aleación se encuentra en estado de equilibrio, determinar lo siguiente:
   (a) las fases presentes,
   (b) composición de las fases,
   (c) las fracciones másicas de las fases.
3. Para algún diagrama de fases binario hacer lo siguiente:
   (a) localizar las temperaturas y las composiciones de eutécticos, eutectoides, peritécticos y transformaciones de fases congruentes; y
   (b) escribir las reacciones para todas estas transformaciones, ya sea calentando o enfriando.
4. Dada la composición de una aleación hierro-carbono que contiene entre 0,022% y 2,14% C en peso, ser capaz de
   (a) especificar si la aleación es hipoeutectoide o hipereutectoide,
   (b) identificar la fase proeutectoide,
   (c) calcular las fracciones másicas de la fase proeutectoide y de la perlita y
   (d) esquematizar la microestructura a temperatura justo por debajo del eutectoide.

## 11.1 INTRODUCCIÓN

La comprensión de los diagramas de fases de las aleaciones es de capital importancia porque existe una estrecha relación entre la microestructura y las propiedades mecánicas, y porque el desarrollo de la microestructura de una aleación está relacionado con las características de su diagrama de fases. Por otro lado, los diagramas de fases aportan información valiosa sobre la fusión, el moldeo, la cristalización y otros fenómenos.

Este capítulo presenta y trata los siguientes temas: (1) la terminología relacionada con diagramas de fases y transformaciones de fase; (2) el diagrama de fases presión-temperatura para materiales puros; (3) la interpretación de los diagramas de fases; (4) algunos diagramas de fases de aleaciones comunes y bifásicas, como el sistema hierro-carbono; y (5) el desarrollo de estructuras de equilibrio, subenfriadas, para varias situaciones.

# Definiciones y conceptos fundamentales

componente

Antes de interpretar y de utilizar los diagramas de fases (o de equilibrio) conviene establecer un conjunto de definiciones y de conceptos fundamentales relacionados con las aleaciones, las fases y el equilibrio. En esta discusión frecuentemente se emplea el término componente, que es un metal o un compuesto que forma parte de una aleación. Por ejemplo, en un latón cobre-zinc, los componentes son Cu y Zn. *Soluto* y *disolvente,* ya definidos en la Sección 6.4,

sistema

también son términos comunes. Sistema es otro término utilizado en este contexto y tiene dos significados: por un lado, *sistema* se refiere a un cuerpo específico de un material considerado (p. ej., una cuchara de acero fundido); por otro lado, se relaciona con una serie de posibles aleaciones consistentes en los mismos componentes, pero sin referirse a las proporciones de los componentes de la aleación (p. ej., el sistema hierro-carbono).

El concepto de solución sólida se introdujo en la Sección 6.4. Una solución sólida consiste en átomos de dos tipos diferentes: los átomos del soluto ocupan posiciones sustitucionales o intersticiales en la red del disolvente y la estructura cristalina del disolvente se mantiene.

## 11.2 LÍMITE DE SOLUBILIDAD

En muchas aleaciones existe, para alguna temperatura específica, una concentración máxima de átomos de soluto que se disuelven en el disolvente para formar una solución

límite de solubilidad

sólida, y que se denomina límite de solubilidad. La adición de un exceso de soluto por encima de este límite de solubilidad forma otra solución sólida o compuesto con una composición completamente diferente. El sistema agua-azúcar (Cn^Ou-l-LO) ilustra este concepto. Al principio, al añadir azúcar al agua, se forma una solución agua-azúcar o jarabe. Al añadir más azúcar, la solución se concentra hasta que se alcanza el límite de solubilidad; es decir, la solución se satura de azúcar. A partir de aquí, la solución es incapaz de disolver más azúcar y las posteriores adiciones originan simples sedimentaciones en el fondo del recipiente. Ahora el sistema contiene dos fases separadas: la solución líquida agua-azúcar o jarabe y el sólido cristalino o azúcar sin disolver.

El límite de solubilidad del azúcar en agua depende de la temperatura del agua. En la Figura 11.1 se ha representado gráficamente la temperatura a lo largo del eje de ordenadas y la composición (porcentaje en peso del azúcar) a lo largo del eje de abscisas. En el eje de la composición, la concentración de azúcar aumenta de izquierda a derecha y el porcentaje de agua aumenta de derecha a izquierda. La suma de las concentraciones de agua y azúcar, para cualquier composición, es del 100% en peso, puesto que sólo hay dos componentes. El límite de solubilidad está representado por la línea casi vertical de la figura. A la izquierda de la línea, para cualquier composición y temperatura, sólo existe una solución líquida de jarabe. A la derecha de la línea coexisten el jarabe y el azúcar sólido. El límite de solubilidad a una determinada temperatura corresponde a la intersección de la coordenada de la temperatura considerada y la línea del límite de solubilidad. Por ejemplo, a 20 °C la solubilidad máxima del azúcar en agua es 65% en peso. Como indica la Figura 11.1, el límite de solubilidad se incrementa con la temperatura.

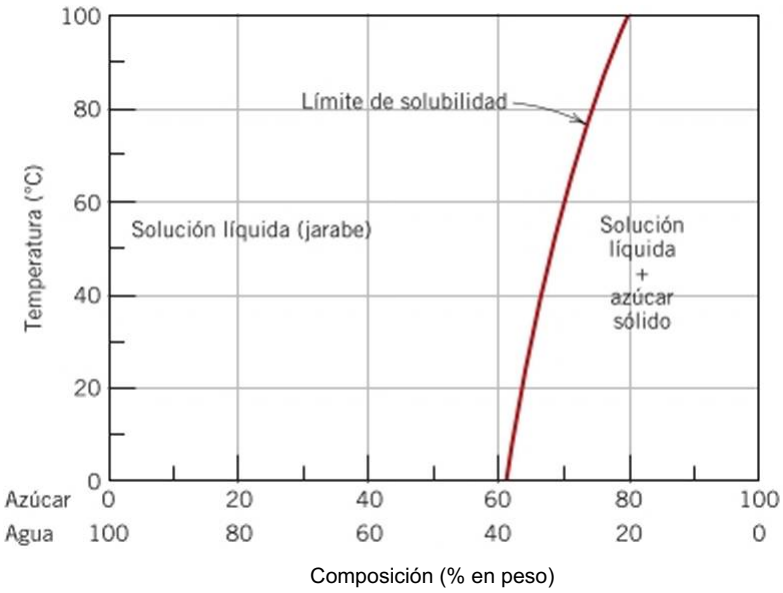



Figura 11.1 Solubilidad del azúcar ($C_{12}1I\ 22\ O_1 1$) en agua-jarabe.

## 11.3 FASES

fase

El concepto de fase es fundamental para comprender diagramas de equilibrio. Una fase se puede definir como una porción homogénea de un sistema que tiene características físicas y químicas uniformes. Un material puro, un sólido, un líquido, una solución gaseosa se consideran fases. Por ejemplo, la solución agua-azúcar comentada anteriormente es una fase y el azúcar sólido es otra fase. Cada una es químicamente diferente (tienen distinta composición química): una es azúcar prácticamente puro y la otra es una solución de FEO Y C12H22O11. Si en un sistema hay más de una fase, cada una de ellas tiene sus propiedades características y un límite que la separa de otras fases. En este límite aparece un cambio discontinuo y abrupto en las características físicas o químicas. Cuando en un sistema hay dos fases, no es necesario que haya diferencias en las propiedades físicas y químicas; es suficiente con que la disparidad esté en un solo tipo de estas propiedades. Cuando el agua y el hielo están juntos en un recipiente, existen dos fases separadas que son físicamente distintas (el hielo es sólido y el agua es líquida), pero químicamente idénticas. Si una sustancia puede existir en dos o más formas (p. ej., con estructuras FCC y BCC) cada una de estas estructuras es una fase separada porque difieren sus propiedades físicas.

A veces un sistema monofásico recibe el nombre de *homogéneo.* Los sistemas de dos o más fases se denominan *mezclas* o *sistemas heterogéneos.* La mayoría de las aleaciones, las cerámicas, los polímeros y los materiales compuestos son sistemas heterogéneos. Ordinariamente las fases interactúan de tal modo que la combinación de propiedades de un sistema multifase es diferente de las propiedades de cualquiera de las fases individuales y más atractivas que ellas.

## 11.4 MICROESTRUCTURA

Las propiedades físicas y, en particular el comportamiento mecánico de un material, dependen frecuentemente de la microestructura. Esta microestructura es susceptible de ser observada microscópicamente utilizando microscopios ópticos o electrónicos, como se ha comentado en las Secciones 6.11 y 6.12. En las aleaciones metálicas la microestructura se caracteriza por el número de fases presentes, por sus proporciones y por la manera en que están distribuidas o dispuestas. La microestructura de una aleación depende del número de aleantes, de las concentraciones de cada uno de ellos y del tratamiento térmico de la aleación (es decir, de la temperatura, del tiempo de calentamiento y de la velocidad de enfriamiento).

El procedimiento de preparación de muestras para la observación microscópica se ha comentado en la Sección 6.12. Después de las etapas de pulido y ataque se distinguen las fases por su apariencia. Por ejemplo, en aleaciones bifásicas una fase puede aparecer clara y la otra fase oscura. Cuando sólo existe una fase o solución sólida, la textura es uniforme excepto en los límites de grano revelados (Figura 6.206).

## 11.5 EQUILIBRIO DE FASES

equilibrio

energía libre

Equilibrio es otro concepto esencial. Se describe muy bien en términos de una función termodinámica denominada energía libre. La energía libre depende de la energía interna de un sistema y también del azar o del desorden de los átomos o moléculas (o entropía). Un sistema está en equilibrio si la energía libre es mínima en condiciones específicas de temperatura, presión y composición. En sentido macroscópico esto significa que las características del sistema no cambian con el tiempo sino que se mantienen indefinidamente; es decir, el sistema es estable. Un cambio de temperatura, de presión o de composición de un sistema en equilibrio conduce a un aumento de la energía libre y a un posible cambio espontáneo a otro estado de menor energía libre.

equilibrio de fases

El término equilibrio de fases, muy utilizado en el contexto de este tema, se refiere al equilibrio aplicado al sistema de más de una fase. El equilibrio de fases se manifiesta

como una constancia a lo largo del tiempo de las características del sistema. Un ejemplo para ilustrar este concepto puede ser el del agua con azúcar. Suponer que un recipiente cerrado contiene la solución (el jarabe) en contacto con azúcar sólido a 20 °C. Si el sistema está en equilibrio la composición del jarabe es de 65% en peso y 35% $H_2O$ en peso (Figura 11.1) y la cantidad y la composición del jarabe y del azúcar sólido permanecen constantes a lo largo del tiempo. Si la temperatura del sistema aumenta súbitamente a 100 °C, el equilibrio desaparece temporalmente, ya que el límite de solubilidad se ha incrementado a 80% en peso (Figura 11.1). De este modo el azúcar sólido se disuelve en el jarabe hasta que se alcanza un nuevo equilibrio en la concentración del jarabe a 100 °C.

El ejemplo azúcar-jarabe ilustra el concepto de equilibrio de fases utilizando un sistema líquido-sólido. En muchos sistemas metalúrgicos de materiales de interés industrial, el equilibrio de fases sólo implica fases sólidas. En este aspecto el estado del sistema se refleja en las características de la microcstructura que no sólo incluye las fases presentes y su composición, sino las cantidades relativas de las fases y su distribución espacial.

La energía libre y los diagramas, como el de la Figura 11.1, aportan información sobre las características del equilibrio de un sistema particular, pero no sobre el tiempo necesario para alcanzar el estado de equilibrio. En muchos casos, especialmente en sistemas sólidos, ocurre que el estado de equilibrio nunca se alcanza completamente, ya que la velocidad para llegar al equilibrio es extremadamente lenta. En esc caso, el estado se denomina de no equilibrio o metaestable. Un estado o una microcstructura mctacstablc pueden persistir indefinidamente experimentando sólo cambios imperceptibles a lo largo del tiempo. Frecuentemente las estructuras metaestables tienen mayor interés práctico que las de equilibrio. Por ejemplo, algunos aceros y aleaciones de aluminio se endurecen desarrollando microcstructuras metaestables durante tratamientos térmicos cuidadosamente planificados (Sección 12.5 y 17.7).

metaestable

Además de conocer los estados de equilibrio y sus microestructuras, es necesario saber la velocidad con que se alcanza y los factores que influyen en esta velocidad. Este capítulo está destinado casi exclusivamente a las estructuras de equilibrio. El Capítulo 12 y la Sección 17.7 se dedican al tratamiento de las velocidades de reacción y a las estructuras metaestables.

*Autoevaluación 11.1* ¿Cuál es la diferencia entre los estados de equilibrio de fases y la mctacstabilidad?

(Respuesta en www.reverte.coin/microsites/callister2e).

## 11.6 DIAGRAMAS DE FASES UNITARIOS (UN COMPONENTE)

La mayoría de la información sobre el control de la microcstructura o estructura de fases de una aleación particular se encuentra recopilada en el llamado diagrama de fases, también denominado *diagrama de equilibrio.* I lay parámetros externos controlables que afectan la estructura de las fases (temperatura, presión y composición) y los diagramas de fases se construyen cuando diferentes combinaciones de estos parámetros se representan uno frente al otro.

diagrama de fases

Quizá el tipo de diagrama de equilibrio más simple y más fácil de comprender sea el de un sistema de un solo componente, en que la composición se mantiene constante (diagrama de fases de una sustancia pura) y en el que la presión y la temperatura son las variables. Este diagrama de fases de un solo componente *[diagrama de fases unitario,* a veces denominado *diagrama presión-temperatura* (o P-7)] [sc] representa como un gráfico bidimensional de

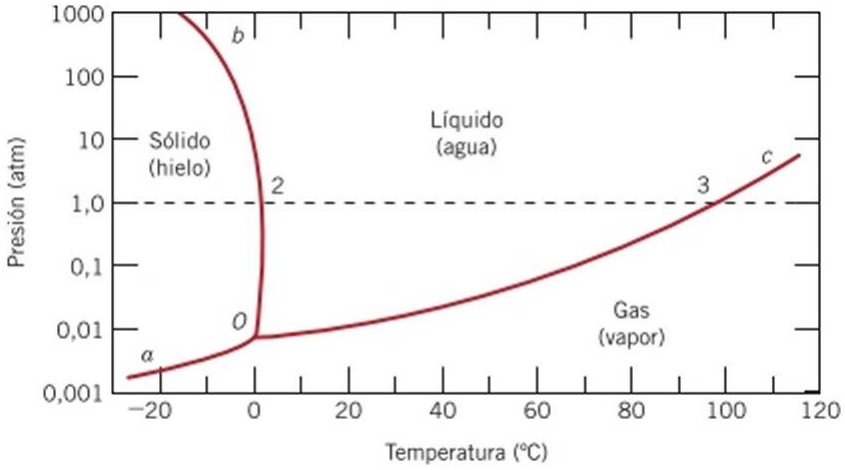



Figura 11.2 Diagrama de fases temperatura-presión del $H_2O$. La intersección de la línea horizontal a 1 atm con el límite de fases líquido-sólido (punto 2) corresponde al punto de fusión a esta presión (7=0 °C). Análogamente, en el punto 3, la intersección con el límite líquido-vapor representa el punto de ebullición (7= 100 °C).

presión (ordenada, eje vertical) frente a la temperatura (abscisa, eje horizontal). Muy a menudo la presión se expresa en la escala logarítmica.

Aquí se utiliza el agua para ilustrar c interpretar este tipo de diagramas, como se muestra en la Figura 11.2. En este gráfico se delincan regiones de tres diferentes fases: sólido, líquido y gas. Cada una de estas fases existe en condiciones de equilibrio en un intervalo de presión y temperatura y sus correspondientes áreas. Las tres cunas del gráfico (rotuladas *aO, bO* y *cO)* son límites de fase; en cada punto de cualquiera de ellas, las dos fases que están a uno y otro lado de ¡a curva están en equilibrio entre sí. El equilibrio entre sólido y vapor es a lo largo de la cuna *aO,* así como el límite sólido-líquido es la cuna *bO* y el límite líquido-vapor la curva *cO.* Al cruzar un límite (alteración de la presión o la temperatura), una fase se transforma en otra. Por ejemplo, a 1 atm de presión la fase sólida se transforma en líquida por calentamiento (funde) en el punto 2 de la Figura 11.2 (intersección de la linca horizontal discontinua con el límite de fases sólido-líquido). Este punto corresponde a la temperatura de 0 °C. La transformación inversa (líquido a sólido o *solidificación')* tiene lugar en el mismo punto al enfriar. Análogamente, en la intersección de la línea discontinua con el límite de fases líquido-vapor (punto 3 de la Figura 11.2, a 100 °C) el líquido, por encima de esta temperatura, se *vaporiza* (se transforma en vapor) y al enfriar ocurre la condensación. Finalmente, el hielo sólido sublima al cruzar la curva *aO.*

Como también se puede observar en la Figura 11.2, las tres curvas de los limites de fases se cortan en un punto común *O* (para este sistema $H_2O$, este punto tiene coordenadas de temperatura de 273,16 K y presión de 6,04 x $10^{3}$ atm). Esto significa que sólo en este punto las tres fases -sólido, líquido y vapor- coexisten. Cualquier punto del diagrama de fases *P-T* donde tres fases están en equilibrio se llama *punto triple;* a veces también *punto invariante* en la medida que su situación está definida por valores determinados de presión y temperatura. Toda desviación de este punto por cambios de temperatura o de presión genera la pérdida de una fase.

Experimentalmente se han determinado diagramas de fases para numerosas sustancias, con regiones sólidas, líquidas y gaseosas. En estas condiciones, cuando existen varias fases sólidas (p. cj., alotropías. Sección 4.14) en el diagrama aparece una región por cada fase sólida y también otros puntos triples.

# Diagramas de fases binarios (dos componentes)

Otro tipo muy común de diagramas de fases es aquel en que los parámetros variables son la temperatura y la composición, mientras que la presión se mantiene constante, generalmente a I atm. Hay diferentes variedades, pero en esta sección sólo se tratarán los diagramas de

aleaciones binarias que contienen sólo dos componentes Si hay más de dos componentes, el diagrama se complica y su representación es más difícil. La interpretación de los diagramas de fases y la explicación de sus principios se pueden realizar con los diagramas de las aleaciones binarias, aunque la mayoría de las aleaciones contienen, en realidad, más de dos componentes.

Los diagramas de fases binarios son mapas que representan las relaciones entre temperatura, composición y proporción de fases en equilibrio, que influyen en la microestructura de una aleación. Muchas microestructuras se desarrollan a partir de transformaciones de fase, los cambios que ocurren al modificar la temperatura, sobre todo al enfriar. Esto implica la transformación de una fase en otra, o la aparición o desaparición de alguna fase. La utilidad de los diagramas de fases binarios radica en la posibilidad de la predicción de la transformación y de la microestructura resultante, que pueden estar o no en equilibrio.

## 11.7 SISTEMAS ISOMORFOS BINARIOS

El diagrama binario del sistema cobre-níquel (Figura 11.3a) quizá es el de más fácil comprensión c interpretación. En el eje de ordenadas se representa la temperatura y en el de abscisas la composición en peso (abajo) y el porcentaje atómico (arriba) de la aleación de níquel. La composición comprende desde el 0% Ni en peso (100% Cu) en el extremo izquierdo horizontal al 100% Ni en peso (0% Cu) en el derecho. En el diagrama aparecen tres dominios de fases, o *campos,* diferentes: un campo alfa («), uno líquido (¿) y uno bifásico (a + £). Cada dominio se define por la fase o fases existentes en el intervalo de temperaturas y composiciones delimitado por las líneas del límite de fases.

El líquido *L* es una solución líquida homogénea compuesta por cobre y níquel. La fase *a* es una solución sólida sustitucional de átomos de cobre y de níquel, de estructura cristalina FCC. A temperaturas inferiores a 1080 °C el cobre y el níquel son mutuamente solubles en estado sólido en cualquier proporción. Esta solubilidad total se explica porque Cu y Ni tienen la misma estructura cristalina (FCC), casi idénticos radios atómicos y clcctroncgatividad y valencias muy similares, como ya se ha comentado en la Sección 6.4. El sistema cobre-níquel se denomina isomorfo debido a las solubilidades totales de los dos componentes en estados sólido y líquido.

isomorfo

Algunos comentarios referentes a la nomenclatura: en el caso de las aleaciones metálicas, las soluciones sólidas se suelen designar mediante las primeras letras del alfabeto griego (a, /?, y, etc.). En el caso de los límites de fase, la linca que separa los campos *L* y a + *L* se denomina *linea liquidas,* como se indica en la Figura 11.3a: cualquier combinación temperatura-composición que se halle por encima de esta línea estará en la fase líquida. La //wea *solidus* está localizada entre las regiones *a* y *a* + *L* y por debajo de ella sólo está la fase a.

Las lincas solidus y liquidus de la Figura 11.3a se cruzan en los dos extremos de la composición y corresponden a las temperaturas de fusión de los componentes puros. Las temperaturas de fusión para el cobre y el níquel puros son de 1085 °C y 1453 °C, respectivamente. El calentamiento del cobre puro significa desplazamiento vertical a lo largo del eje izquierdo de la temperatura. El cobre permanece sólido hasta llegar a la temperatura de fusión. La transformación sólido a líquido tiene lugar a la temperatura de fusión, que permanece constante hasta que termina la transformación.

Para otra composición distinta de la de los componentes puros, ocurre el fenómeno de la fusión en un intervalo de temperaturas comprendido entre las líneas solidus y liquidus. En este tramo permanecen en equilibrio las fases sólida y líquida. Por ejemplo, calentando una aleación de 50% Ni y 50% Cu en peso (Figura 11.3a), empieza a fundir a unos 1280 °C y la proporción de líquido aumenta al incrementar la temperatura hasta llegar a los 1320 °C, tcmperatura a la que la aleación funde totalmente.

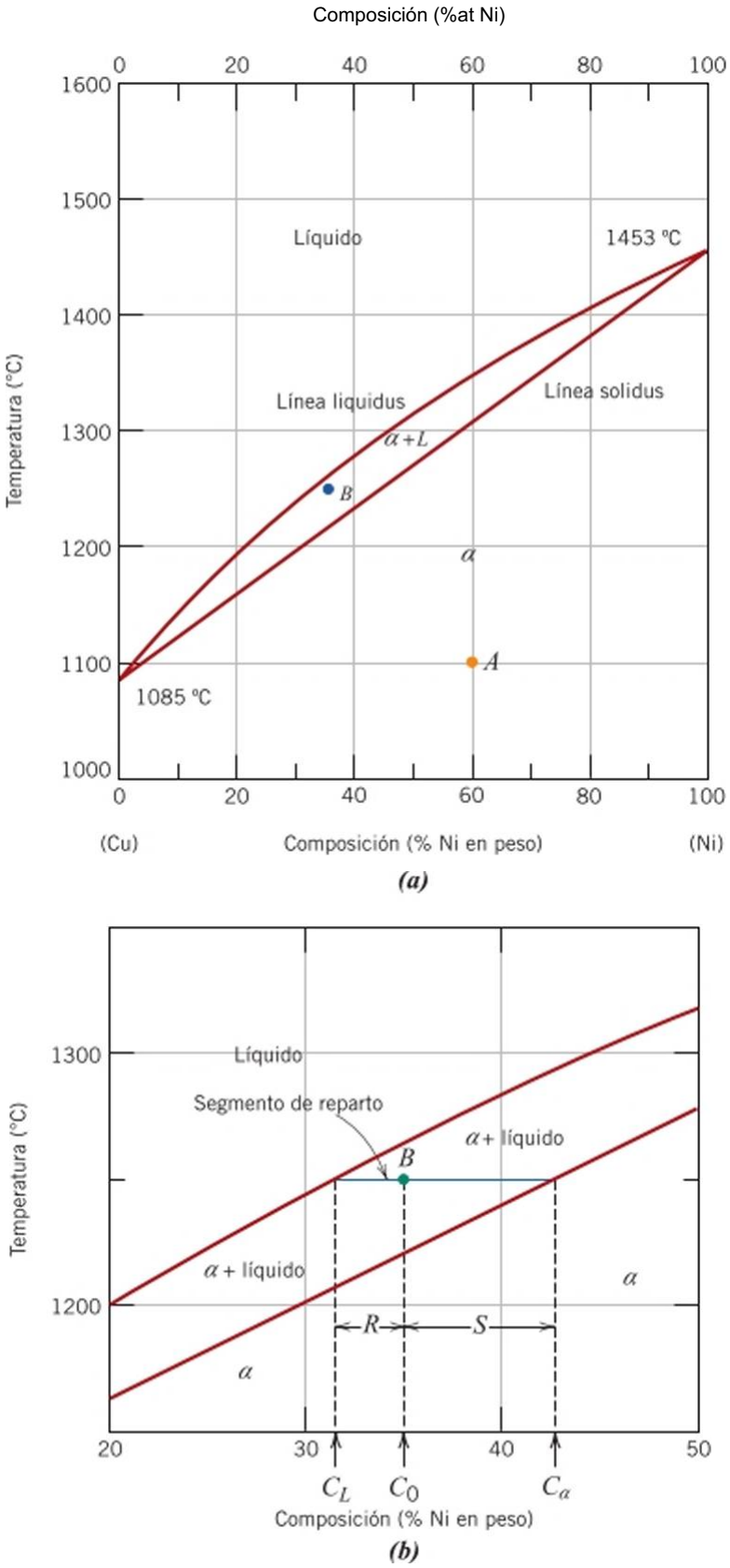



Figura 11.3 («) Diagrama de fases cobre-níquel. *(b)* Una parte del diagrama de fases cobre-níquel, donde se determinan las composiciones y las cantidades relativas de las fases presentes en el punto *B*. (Adaptación de *Phase Diagrams of Binaiy Nickel Alloys,* P. Nash, Editor, 1991. Reproducción autorizada por ASM International, Materials Park, OH.)

***Autoevaluación 11.2*** El diagrama de fases para el sistema cobalto-níquel es un diagrama isomorfo. A partir de las temperaturas de fusión de estos dos metales, esquematizar el diagrama de fases para el sistema Co-Ni.

(Respuesta en www.reverte.com/rnicrosites/callister2e).

# 11.8 INTERPRETACIÓN DE DIAGRAMAS DE FASES

Si se conocen la composición y la temperatura de equilibrio, los sistemas binarios proporcionan la siguiente información: (1) las fases presentes, (2) la composición de cada fase y (3) la fracción o porcentaje de cada fase. El procedimiento empleado para realizar estas determinaciones se desarrollará en el sistema cobre-níquel.

## Fases presentes

Es relativamente fácil averiguar las fases presentes. Se localiza en el diagrama el punto definido por la temperatura y la composición y se identifican las fases presentes en este campo. Por ejemplo, una aleación de 60% Ni-40% Cu en peso a 1100 °C está representada en el punto *A* de la Figura 11.3a: puesto que está en la región monofásica a, sólo estará presente esta fase a, con una composición de 60% Ni-40% Cu. Otro ejemplo, una aleación de 36% Ni-65% Cu en peso a 1250 °C (punto B) consiste en la fase *a* en equilibrio con la fase líquida.

## Determinación de composiciones de fases

La primera etapa en la determinación de la composición de fases (en términos de la concentración de componentes) consiste en localizar el punto temperatura-composición en el diagrama de fases. Para las regiones mono y bifásicas se utilizan distintos métodos. En el sistema monofásico el procedimiento es simple: la composición de la fase coincide con la composición total de la aleación. Por ejemplo, al considerar la aleación de 60% Ni-40% Cu en peso a 1100 °C (punto *A* de la Figura 11.3a). En estas condiciones de composición y de temperatura sólo existe la fase *a* y la composición es 60% Ni-40% Cu en peso.

Una aleación en condiciones de composición y temperatura localizadas en una región bifásica tiene una solución más complicada. En toda región bifásica (y sólo en ella) se pueden imaginar líneas horizontales para cada temperatura, conocidas como segmentos de reparto, rectas de reparto o *isotermas.* Estas líneas se extienden a lo largo de la región bifásica y terminan en un límite de fases en cada extremo. Las concentraciones en equilibrio de las dos fases presentes se calculan de la siguiente manera:

segmentos de reparto

d$_e$

1. Se traza un segmento de reparto a través de la región bifásica a la temperatura de la aleación.
2. Se anotan las intersecciones del segmento de reparto con los dos límites de fase de los extremos.
3. A partir de estas intersecciones se trazan perpendiculares hasta cortar el eje horizontal de las composiciones y estas últimas intersecciones corresponden a las composiciones de las fases presentes.

Para determinar la composición (% en peso de Ni y Cu) de *a* y del líquido de la aleación 35% Ni-65% Cu a 1250 °C localizada en el punto *R* de la Figura 11.3/?, situado dentro de la región *a* + ¿, se traza la segmento de reparto a través de la región *a* + ¿, como indica la citada figura. La perpendicular desde la intersección del segmento de reparto con la línea liquidus se une con el eje de las composiciones a 31,5% Ni-68,5% Cu en peso, que es la composición de la fase líquida C¿. De modo parecido, la segmento de reparto interseca con la línea solidus y la perpendicular indica la composición de la fase sólida, C$_{tt}$, que es 42,5% Ni-57,5% Cu en peso.

## Determinación de las cantidades de fases

La cantidad relativa (como fracción o como porcentaje) de las fases presentes en el equilibrio también se puede calcular mediante los diagramas de fases. De nuevo, las situaciones mono y bifásicas se deben tratar separadamente. La solución es obvia en la región monofásica: ya que sólo existe una fase. Es decir, la fracción es 1,0 o el porcentaje es del 100%. En el ejemplo de la aleación de 60% Ni-40% Cu en peso a 1100 °C (punto *A* de la Figura 11.3a) sólo existe la fase a y la aleación es 100% *a.*

regla de la palanca

Si la coordenada composición-temperatura está localizada dentro de la región bifásica, el problema es más complejo. El segmento de reparto se debe utilizar conjuntamente con un procedimiento denominado regla de la palanca (o la reg/a *de la palanca inversa)* que se aplica como sigue:

1. A la temperatura de la aleación se traza un segmento de reparto a través de la región bifásica.
2. La composición total de la aleación está localizada en el segmento de reparto.
3. La fracción de una fase se calcula midiendo la longitud del segmento de reparto desde la composición de la aleación hasta el límite de la *otra* fase y dividiéndola por la longitud total del segmento de isoterma.
4. La fracción de la otra fase se determina del mismo modo.
5. Si interesan los porcentajes de fases, se multiplican por 100 las fracciones de fase. Si el eje de la composición está expresado en porcentaje en peso, las fracciones de fase calculadas utilizando la regla de la palanca son *fracciones de masa* (la masa o peso de una fase específica divididos por la masa o peso total de la aleación). La masa de cada fase se calcula a partir del producto de cada fracción de fase por la masa total de la aleación.

La longitud del segmento de reparto utilizado en la regla de la palanca se puede medir directamente mediante una regla, preferentemente graduada en milímetros, o restando los valores de composición que figuran en el eje de abscisas.

En la aleación 35% Ni-65% Cu en peso, de la Figura 11.36, a 1250 °C, existen las fases *a* y líquido. El problema radica en calcular la proporción de ambas. El segmento de reparto se ha trazado para determinar las composiciones de las fases *a* y líquido. La composición global de la aleación está localizada en el punto $C_o$ de este segmento: las fracciones de masa de las fases presentes están representadas por $W_L$ y $W_a$. La fracción $W_L$ se calcula mediante la regla de la palanca

(H.la)

o restando las composiciones

Expresión de la regla de la palanca para calcular la fracción de masa líquida (Figura 11.*3b)*

$$w_L \qquad C_o$$

En una aleación binaria la composición se especifica sólo para un componente. En el ejemplo anterior, el porcentaje en peso de níquel: $C_o$= 35% Ni en peso, $C_a$= 43% Ni en peso y C¿= 32% Ni en peso, y

$$W^7¿ \quad \frac{42,5 - 35}{42,5 - 31,5} = 0,68$$

De modo similar para la fase «,

(H.2a)

Expresión de la regla de la palanca para calcular la fracción de masa de la fase « (Figura 11.*3 b)*

$$R + S$$

(11.2b)

«

$$\frac{35-31,5}{42,5 - 31,5} = 0,32$$

Se obtienen respuestas similares si las composiciones se expresan en porcentaje en peso de cobre.

Es decir, si se conocen la temperatura y la composición y se ha alcanzado el equilibrio, la regla de las fases se emplea para determinar las cantidades relativas o fracciones de fases en las regiones bifásicas de aleaciones binarias. La deducción se presenta como un problema resuelto.

Es fácil confundir los procedimientos de determinación de composición de las fases y de cantidades relativas de fases presentes. En resumen, la *composición* de las fases se expresa en términos de concentración de los componentes (p. cj., % Cu en pcso,% Ni en peso). En una aleación monofásica, la composición de la fase coincide con la composición total de la aleación. En una aleación bifásica, se debe utilizar el segmento de reparto. Los extremos de este segmento determinan las composiciones de las respectivas fases. Respecto a las *cantidades relativas de fases* (p. ej., fracción de masa de las fases *a* o líquido), en una aleación monofásica la fase equivale a la aleación. En una aleación bifásica se debe utilizar la regla de la palanca, calculando la relación de las longitudes del segmento de reparto.

*Autoevaluación 77.5* Una aleación de cobre-níquel de composición 70% Ni-30% Cu en peso se calienta lentamente desde una temperatura de 1300 °C.

**(a)** ¿A que temperatura aparece la primera gota de fase líquida?

**(b)** ¿Cuál es la composición de esta fase líquida?

**(c)** ¿A qué temperatura se produce la fusión completa de la aleación?

**(d)** ¿Cuál es la composición del último sólido restante antes de completar la fusión?

*Autoevaluación 11.4* ¿Es posible tener una aleación de cobre-níquel que, en el equilibrio, consiste en un una fase « de composición 37% Ni-63% Cu en peso y también una fase líquida de composición 20% Ni-80% Cu en peso? Si es así, ¿cuál será la temperatura aproximada de la aleación? Si no es posible, explicar por qué.

(Respuestas en www.revcrtc.com. microsites/callistcr2e).

## PROBLEMA RESUELTO 11.1

### Deducción de la regla de la palanca

Deducir la regla de la palanca.

*Solución*

Considerar el diagrama de fases del cobre-níquel (Figura 11.3/>) y la aleación de composición $C_o$ a 1250 °C, donde $C_a$, C¿, $W_a$ y $W_L$ representan los parámetros ya citados. Esta deducción se fundamenta en dos expresiones de conservación de la masa. En primer lugar, tratándose de una aleación bifásica, la suma de las fracciones de las fases presentes debe ser la unidad,

^+^=1 (11-3)

En segundo lugar, las masas de los componentes (Cu y Ni) deben coincidir con la masa total de la aleación,

(11.4)

Las soluciones simultáneas de estas dos ecuaciones conducen a la expresión de la regla de la palanca para esta situación particular:

$$W!. = 7\frac{C_a \sim Co}{\text{----------}} \qquad \text{(H.lb)}$$

$$Wa = \frac{CQ - c¿}{La -- C£} \qquad \text{(H.2b)}$$

En aleaciones multifasc suele ser más conveniente especificar las cantidades relativas de fases en términos de fracción de volumen más que de fracción de masa, ya que las fracciones de volumen se pueden determinar examinado la microestructura. Además, las propiedades de una aleación multifase se pueden evaluar basándose en las fracciones de volumen.

Una aleación que contienen las fases *a* y /?, la fracción de volumen de la fase «, $K_a$, se define como

La fracción de volumen de la fase *a* depende de los volúmenes de las fases *a* y /L

$$V = \frac{v^{\circ}}{v_a + Vp}$$

donde $v_a$ y $v_{fi}$ representan el volumen de las respectivas fases en la aleación. Existe una expresión análoga para $V¡_{\{}$ y, en toda aleación bifásica, se cumple $V_a + V_p = 1$.

A veces conviene pasar la fracción de masa a fracción de volumen, o viceversa. Las ecuaciones que facilitan estas conversiones son las siguientes:

Conversión de las fracciones de masa de las fases a y a fracciones de volumen

$$V_\alpha = \frac{Pa}{Pa\ Pp} \qquad \text{(11.6a)}$$

$$V = \frac{Pp}{Pa\ Pp} \qquad \text{(11.6b)}$$

Conversión de las fracciones de volumen de las fases *a* y *[i* a fracciones de masa

$$\frac{I\ uPu}{VaPa\ ^{V}\ pPp} \qquad \text{(11.7a)}$$

$$= \frac{VpPp}{VaPa + VpPp} \qquad \text{(11.7b)}$$

En estas expresiones, $p_a$ y $p_p$ son las densidades de las respectivas fases y se pueden determinar con las Ecuaciones 6.13a y 6.13b.

Cuando las densidades de las fases en una aleación binaria son notablemente distintas, habrá una disparidad entre fracciones de masa y volumen; por otro lado, si las densidades de las fases son similares, las fracciones de volumen y de masa son idénticas.

## 11.9 DESARROLLO DE MICROESTRUCTURAS EN ALEACIONES ISOMORFAS

Es instructivo examinar el desarrollo de microestructuras que ocurre en las aleaciones isomorfas durante la solidificación. En primer lugar se supone un enfriamiento muy lento y que se mantienen las fases en equilibrio.

Se considera una aleación de composición 35% Ni-65% Cu en peso (Figura 11.3#) enfriada desde 1300 °C. Las regiones vecinas de esta composición se indican en la Figura 11.4. La aleación antes citada, a 1300 °C, punto #, se mantiene totalmente líquida (de composición 35% Ni-65% Cu) y tiene la microestructura representada por el círculo de la figura. Al empezar el enfriamiento no hay cambios ni en la microestructura ni en la composición hasta alcanzar la línea liquidus (punto *b* —1260 °C). En este punto

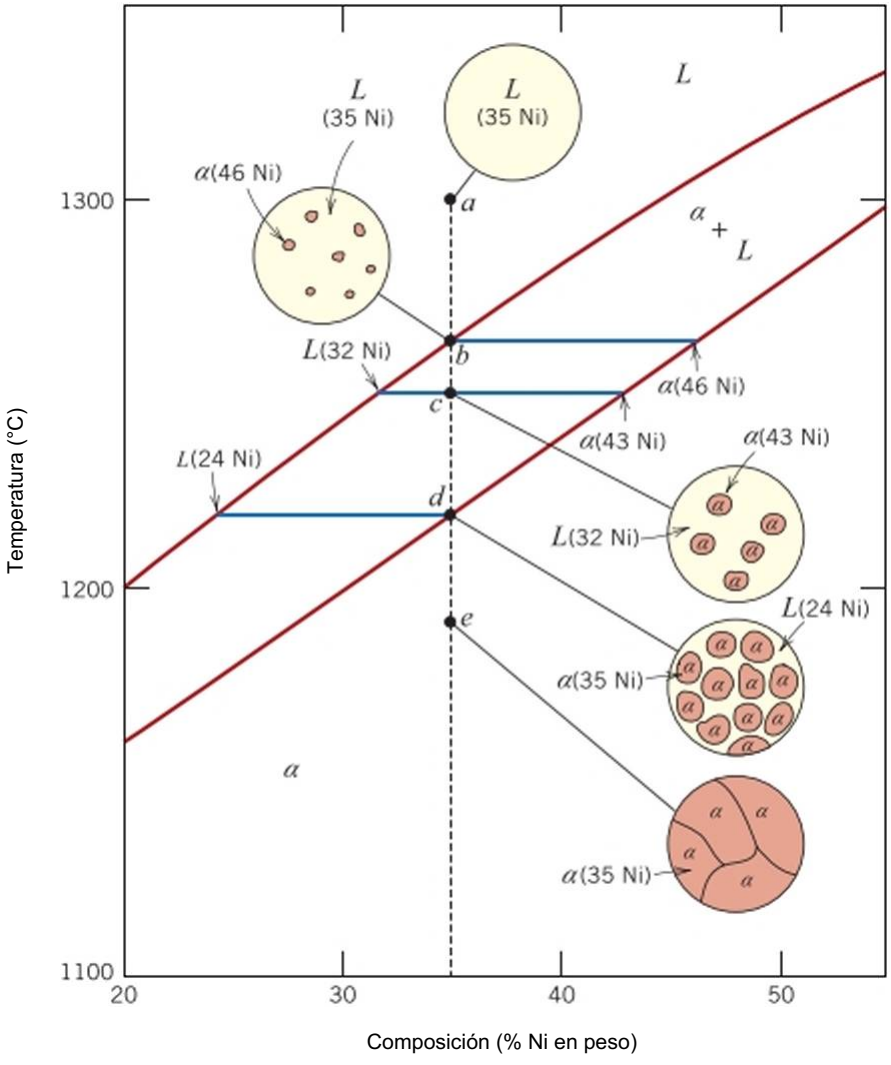



Figura 11.4 Representación esquemática de la evolución de la microestructura durante la solidificación en equilibrio de una aleación de 63% Cu35%- Ni en peso.

aparece el primer sólido a y tiene la composición indicada por el extremo del segmento de reparto (p. ej., 46% Ni-54% Cu en peso). La composición del líquido se aproxima a 35% Ni-65% Cu en peso [¿(35 Ni)], diferente de la del sólido «. Al continuar enfriando, las composiciones y las cantidades relativas de ambas fases cambian. Las composiciones de las fases líquida y *a* siguen las líneas liquidus y solidus, respectivamente. La fracción de fase « aumenta con el enfriamiento. La composición total de la aleación (35% Ni-65% Cu en peso) permanece constante durante el enfriamiento, aunque el níquel y el cobre se distribuyen entre las fases.

A 1250 °C, en el punto *c* de la Figura 11.4, las composiciones de las fases líquida y « son 32% Ni-68% Cu en peso [¿(32 Ni)] y 43% Ni-57% Cu en peso [« (43 Ni)], respectivamente.

El proceso de solidificación se completa a 1220 °C, punto *d* y la composición aproximada del sólido, en peso, es 35% Ni-65% Cu (la composición total de la aleación), mientras que la de los últimos vestigios de líquido es 24% Ni-76% Cu en peso. Después de cruzar la linca solidus, los vestigios de líquido solidifican y el producto final es una solución sólida policristalina de fase a que tiene una composición uniforme de 35% Ni-65% Cu en peso (punto *e* de la Figura 11.4). El posterior enfriamiento no altera ni la microestructura ni la composición.

## 11.10 PROPIEDADES MECÁNICAS DE ALEACIONES ISOMORFAS

Las propiedades mecánicas de las aleaciones sólidas isomorfas dependen de la composición, cuando las otras variables estructurales (p. ej., el tamaño de grano) permanecen constantes. A temperaturas y composiciones inferiores al punto de fusión del componente de menor temperatura de fusión, sólo existe una fase sólida. Por lo tanto cada componente experimentará un endurecimiento sólido en solución (Sección 9.9) o incremento de la resistencia y de la dureza por adición de otro componente. Este efecto se demuestra en la Figura 11.5«, como la relación entre la resistencia a la tracción y la composición para el sistema cobre-níquel a temperatura ambiente. En alguna composición intermedia, la

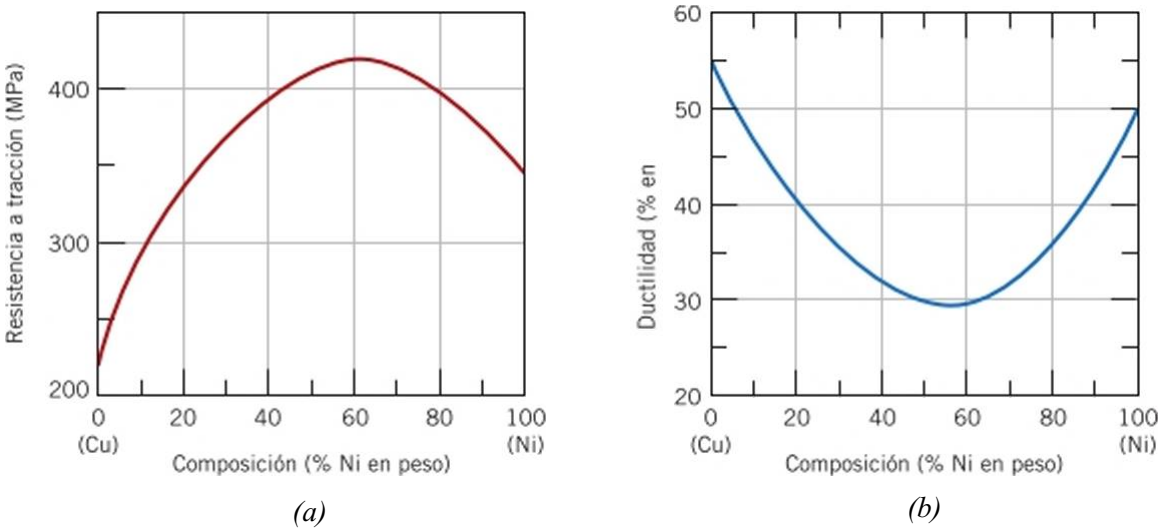



Figura 11.5 Para el sistema cobre-níquel, *(a)* resistencia a tracción frente a composición y (¿) ductilidad (% A) frente a composición a temperatura ambiente. Para todas las composiciones de este sistema existe una solución sólida.

gráfica necesariamente pasa por un máximo. En la Figura 11.56 se ha representado la ductilidad (%A) frente a la composición, que ofrece resultados opuestos a los de resistencia a la tracción; es decir, la ductilidad disminuye con la adición de un segundo componente y la cun a presenta un mínimo.

## 11.11 SISTEMAS EUTÉCTICOS BINARIOS

Otro tipo de diagrama de fases de aleaciones binarias muy común y relativamente simple es el sistema cobre-plata de la Figura 11.6. Es conocido como *diagrama de fases eutèctico binario.* Es necesario destacar algunas características de este diagrama. En primer lugar aparecen tres regiones monofásicas: *ají* y líquido. La fase a, solución sólida rica en cobre, tiene estructura cristalina FCC y plata como soluto. En la fase //, también de estructura FCC, el cobre actúa de soluto. El cobre y la plata puros se consideran fases *a* y *[f* respectivamente.

La solubilidad de cada una de estas fases sólidas es limitada. A temperaturas inferiores a la líneas *BEG,* sólo una cantidad limitada de plata se disuelve en el cobre para formar la fase *a* y, de modo similar, sólo una cantidad de cobre se disuelve en plata para constituir la fase ft. El límite de solubilidad de la fase *a* coincide con la línea *CBA* entre las regiones *a/(a* + /?)y *a/(a + L) y* aumenta con la temperatura hasta un máximo (8,0% Ag en peso a

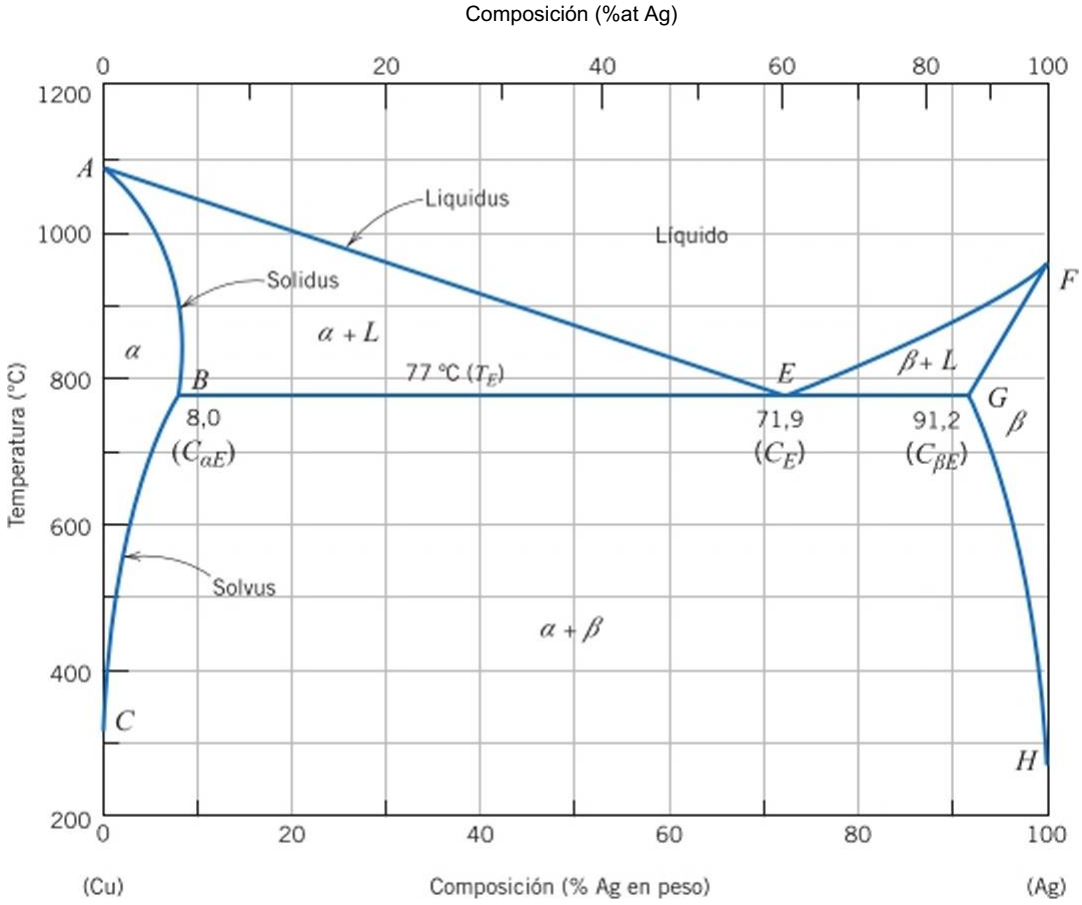



Figura 11.6 Diagrama de fases cobre-plata. (Adaptación de *Binary Alloy Phase Diagrams,* 2ª edición. Vol. 1, T. B. Massalski (Editor Jefe), 1990. Reproducción autorizada por ASM International, Materials Park, OH).

779 °C) en el punto *B,* y decrece a cero a la temperatura de fusión del cobre puro, en el punto *A* (1085 °C). A temperaturas inferiores a 779 °C, la línea que separa la solubilidad de las regiones a y « + /? se denomina línea solvus. El límite *AB* entre las regiones de fases *a* y *a* + *p* se denomina línea solidus (Figura 11.6). En la fase *p* también existen las lincas solvus y solidus, *HG* y GF, respectivamente. La máxima solubilidad del cobre en fase *p,* punto *G* (8,8% Cu en peso) tiene lugar a 779 °C. La línea horizontal *BEG,* paralela al eje de las composiciones, se extiende entre las posiciones de máxima solubilidad y se puede considerar como una línea solidus. Representa la menor temperatura en que una fase líquida puede estar en equilibrio con la aleación cobre-plata.

línea solvus

línea solidus

En segundo lugar, también aparecen tres regiones bifásicas en el sistema cobre-plata (Figura 11.6): *a* + *L, p* + *L y a* + *p.* Las fases soluciones sólidas *a* y *p* coexisten para cualquier composición y temperatura del campo físico *a*+ *p.* Las fases *a* + líquido y *p* + líquido coexisten en sus respectivas regiones de fases. Las composiciones y las cantidades relativas de las fases se pueden determinar utilizando los segmentos de isoterma y la regla de la palanca descrita en la sección anterior.

Al agregar plata al cobre, la temperatura de fusión total de la aleación disminuye a lo largo de la línea liquidus *AE*\ es decir, la temperatura de fusión del cobre desciende al contener plata. Lo propio se puede decir de la plata: la introducción de cobre disminuye la temperatura de fusión completa a lo largo de la otra línea liquidus *FE.* Estas líneas liquidus se unen en el punto *E* del diagrama de fases. El punto *E* se designa por la composición $C_E$ y la temperatura $T_F$. Para el sistema cobre-plata, los valores de $C_F$ y $T_F$ son 71,9% Ag en peso y 779 °C, respectivamente. Hay que destacar que a 779 °C hay una isoterma, horizontal, representada por la línea *BEG,* que pasa por el punto *E.*

línea liquidus

Una aleación de composición $C_E$ experimenta una importante reacción cuando se calienta o se enfría pasando por la temperatura $T_E$. Esta reacción se puede escribir

Reacción eutectica (Figura 11.6)

$$\bar{\iota}(C_{£}) \overset{\text{enfriamiento}}{\underset{\text{calentamiento}}{}} a(C''_{£}) + \quad , \tag{11.8}$$

Una fase líquida subenfriada se transforma en dos fases sólidas « y /? a la temperatura $T_E$ y la reacción opuesta ocurre al calentar. Se denomina reacción eutèctica *(eutèctico* significa "fácil de fundir") y $C_E$ y $T_E$ representan la composición y la temperatura eutécticas, respectivamente, y $C_{(lE}$ y $C_{/\{E}$ son las composiciones a $T_E$ de las fases *a* y *p,* respectivamente. Para el sistema cobre-plata, la Ecuación 11.8 se puede escribir como:

reacción eutèctica

$$L\ (71{,}9\ \%\ \text{en peso Ag}) \overset{\text{enfriamiento}}{\underset{\text{calentamiento}}{}} «(8{,}0\ \%\ \text{en peso Ag}) + /?(91{,}2\ \%\ \text{en peso Ag})$$

La línea solidus horizontal en $T_F$ se denomina *isoterma eutéctica.*

La reacción eutéctica en el enfriamiento es similar a la de la solidificación de los componentes puros, en que la reacción llega a completarse a temperatura constante *(isoterma)* a $T_E$. La solidificación de un eutéctico resulta siempre en un producto bifásico, mientras que la de un componente puro origina uno monofásico. Los diagramas de fases similares al de la Figura 11.6, con una reacción eutéctica, se denominan *diagramas de fases eutécticos.* Los componentes que presentan este comportamiento constituyen un *sistema eutéctico.*

En la construcción de diagramas de fases binarios hay que tener en cuenta que en un campo sólo pueden existir en equilibrio una o a lo sumo dos fases. Esta afirmación sigue siendo válida en los diagramas de las Figuras 11*3a* y 11.6. En los sistemas eutécticos pueden

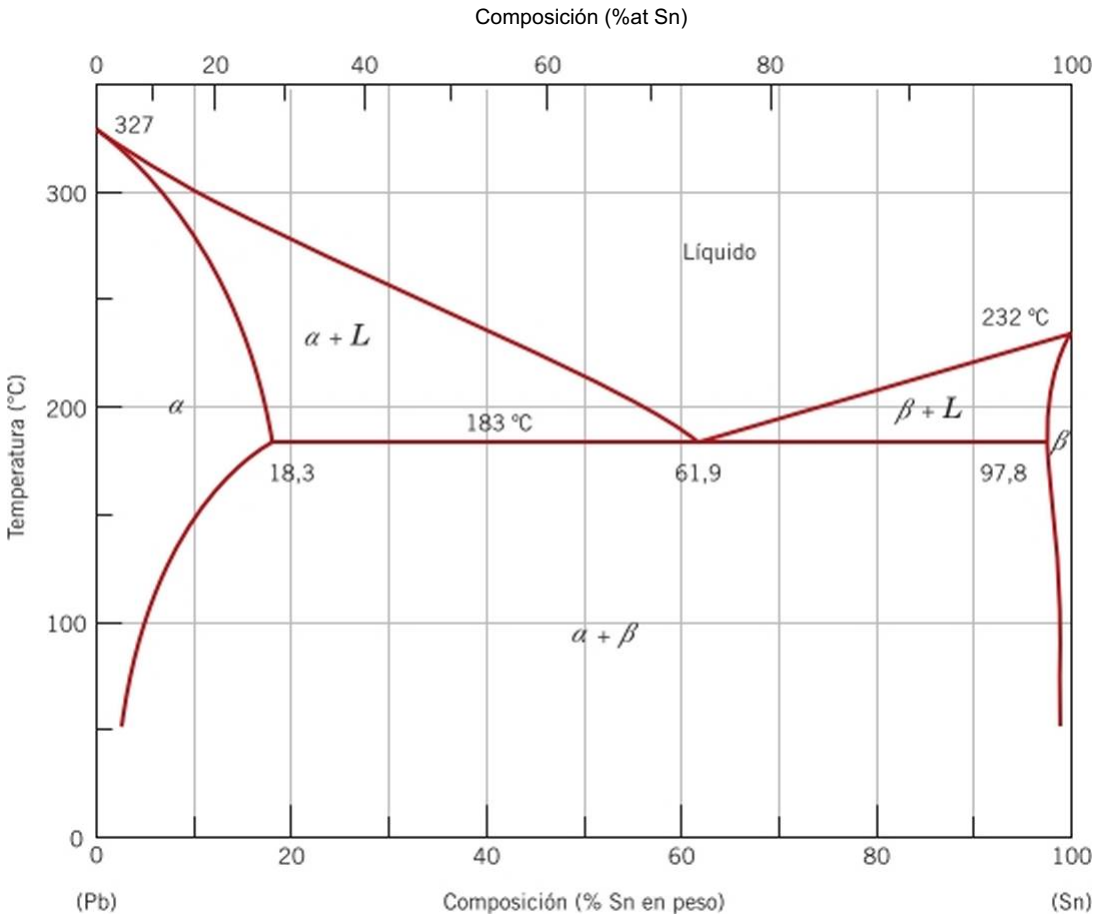



Figura 11.7 Diagrama de fases estaño-plomo. (Adaptación de *Binar)' Alloy Phase Diagrams,* 2ª edición. Vol. 3, T. B. Massalski (Editor Jefe), 1990. Reproducción autorizada por ASM Interna tional, Materials Park, OH).

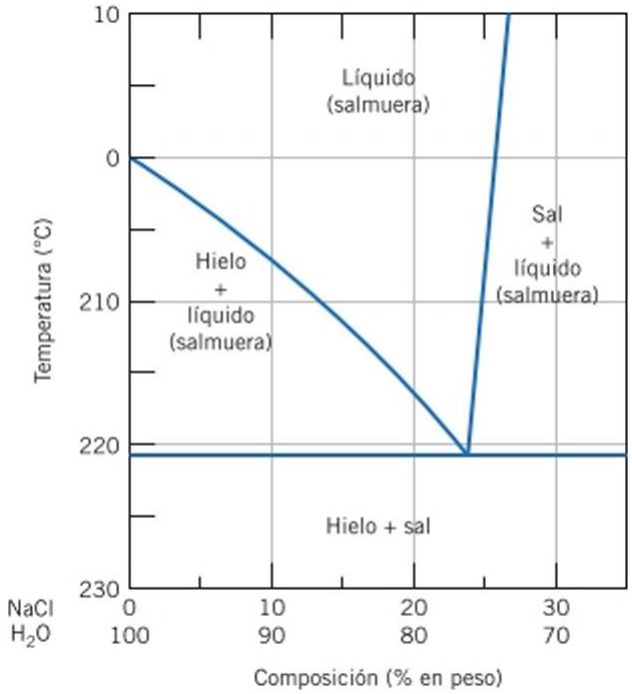
estar en equilibrio tres fases («, *p* y ¿), pero sólo en los puntos de la isoterma eutèctica. Otra regla general es que las regiones monofásicas están separadas por regiones bifásicas, donde aparecen dos fases simples separadas. Por ejemplo, el campo *a* + *p* está situado entre las regiones monofásicas « y *p* de la Figura 11.6.

Otro sistema eutèctico habitual es el de plomo-estaño, cuyo diagrama de fases (Figura 11.7) tiene una forma parecida a la del diagrama cobre-plata. En el sistema plomo-estaño las fases sólidas también se designan mediante *a* y *p.* En este caso *a* representa una solución sólida de estaño en plomo y en la fase*p* el estaño es el disolvente y el plomo el soluto. El punto invariante eutèctico está localizado a 61,9% Sn en peso y 183 °C. Las composiciones de máxima solubilidad y las temperaturas de fusión de los componentes son distintas en los sistemas cobre-plata y plomo-estaño.

Para algunas aplicaciones se utilizan aleaciones de composición parecida a la del eutectico. Un ejemplo es la aleación utilizada para soldar 60-40, que contiene 60% Sn y 40% Pb en peso. La Figura 11.7 indica que una aleación de esta composición funde totalmente a 185 °C y resulta ser un material especialmente atractivo debido a la facilidad de fusión a baja temperatura.

*Autoevaluación 11.5* A 700 °C, ¿cuál es la solubilidad máxima (a) de Cu en Ag? (b) ¿Y de Ag en Cu?

*Autoevaluación 11.6* La figura siguiente es una parte del diagrama de fases $H_2O$-NaCl:




(a) Usando este diagrama, explicar brevemente cómo la difusión de la sal en el hielo a una temperatura por debajo de 0 °C puede hacer que el hielo se derrita.

(b) ¿A qué temperatura ya no es útil la sal para fundir el hielo?

(Respuestas en www.rcverte.com micrositcs callister2e).

## PROBLEMA RESUELTO 11.2

### Determinación de fases presentes y cálculo de las composiciones de las fases

Para una aleación 40% Sn-60% Pb en peso a 150 °C, (a) ¿qué fases están presentes? (b) ¿Cuáles son las composiciones de cada fase?

*Solución*

(a) Localizar el punto temperatura-composición en el diagrama de fases *(B* en la Figura 11.8). Como está dentro de la región « + //, están presentes las fases a y /L

(b) Ya que coexisten dos fases, conviene dibujar un segmento de reparto a través del campo (a + //) a 150 °C, como se indica en la Figura 11.8. La composición de la fase *a* corresponde a la intersección del segmento de reparto con el límite de fases solvus *a /(a + p)* cerca del punto de composición 11% Sn-89% Pb en peso, representado por $C_o$. De manera similar para la fase /A se encuentra que tiene una composición aproximada de 98% Sn-2% Pb en peso ($C_{/}$).

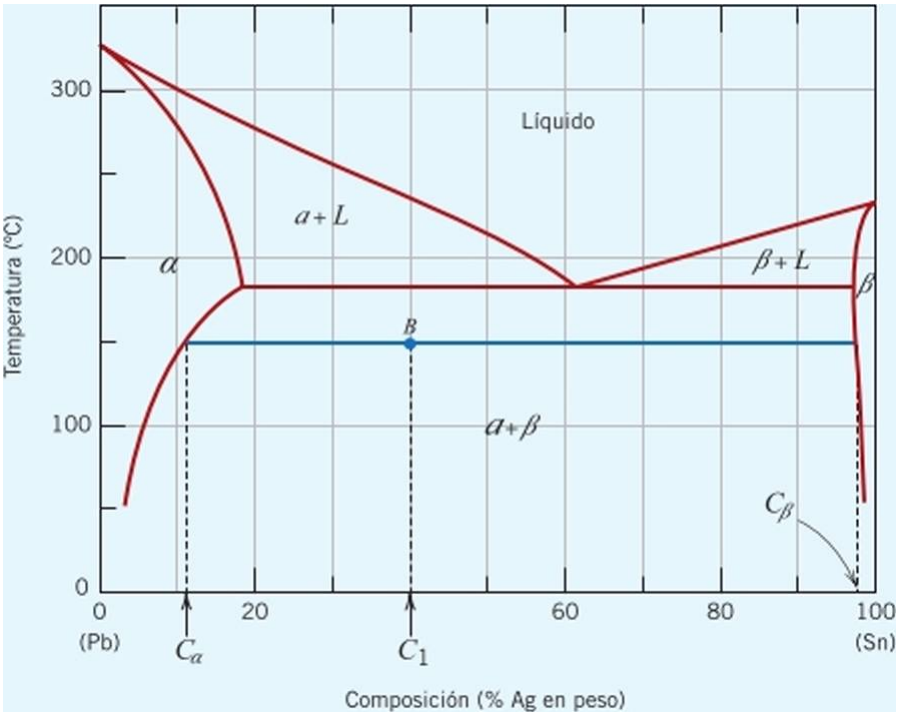



Figura 11.8 Diagrama de fases estaño-plomo. En los Problemas Resueltos 11.2 y 11.3 se calculan las composiciones de las fases y sus cantidades relativas para una aleación 40% Sn-60% Pb en peso, a 150 °C (punto *B)*.

## PROBLEMA RESUELTO 11.3

### Determinación de las proporciones de fases, fracciones de masa y de volumen

Para la aleación plomo-estaño del Problema Resuelto 11.2, calcular la cantidad relativa de cada fase presente en términos de (a) fracción de masa y (b) fracción de volumen. Suponer que las densidades de *ay ¡i* son 11,23 y 7,24 g/cm-\ respectivamente.

*Solución*

(a) Puesto que se trata de una aleación bifásica, es necesario utilizar la regla de las fases. Si C! representa la composición global de la aleación, la fracción de masa se puede calcular restando las composiciones de porcentaje en peso de estaño:

$$\frac{98 - 40}{98-1} = 0{,}67$$

$$= \quad « \quad \frac{40-11}{98-11} = 0{,}33$$

$$a$$

(b) Para calcular la fracción de volumen es necesario determinar la densidad de cada fase utilizando la Ecuación 6.13a. Así,

$$Pa \sim \frac{100}{(\cdot\cdot}$$

$$^{c}Sn(a) <''Pb(a)$$

$$PSn \qquad PPb$$

donde $C_{s''(o)}$ y $C_{Pb<//)}$ son las concentraciones en porcentaje en peso de estaño y de plomo, respectivamente, en la fase *a.* Sustituyendo los valores 11% y 89% en peso del Problema Resuelto 11.2 se tiene que

$$Pa = \frac{100}{\frac{n}{7{,}24\ g/cm^3} + \frac{7}{11{,}23\ g/cm^3}} = 10{,}59\ gW$$

Análogamente para la fase *p*

$$Pp = \frac{100}{\frac{Qn(/0}{PSn} + \frac{Qb(//)}{PPb}}$$

$$\frac{100}{\frac{98}{7{,}24\ g/cm^3} + \frac{2}{11{,}23\ g/cm^3}} = 7{,}29\ gW$$

Finalmente, se utilizan las Ecuaciones 11.6a y 11.6b para calcular la fracción de volumen de cada fase ($V_n$ y $V¡¡$)

$$Va = \frac{Pa}{\frac{fVa}{Pa} + \frac{Pp}{\frac{0{,}67}{10{,}59\ g/cm^3}}} = 0{,}58$$

$$\frac{0{,}67}{10{,}59\ g/cm^3} + \frac{0{,}33}{7{,}29\ g/cm^3}$$

$$w = \frac{wP}{\frac{Pp}{P«} + \frac{Pp}{\frac{0{,}33}{7{,}29\ g/cm^3}}} = 0{,}42$$

$$\frac{0{,}67}{10{,}59\ g/cm^3} + \frac{0{,}33}{7{,}29\ g/cm^3}$$

## 11.12 DESARROLLO DE MICROESTRUCTURAS EN ALEACIONES EUTÉCTICAS

Enfriando lentamente una aleación a partir del sistema binario cutcctico, se generan varios tipos diferentes de microestrueturas, dependiendo de la composición. Estas posibilidades se consideran en el diagrama plomo-estaño de la Figura 11.7.

El primer caso es para un tramo de composición comprendido entre un componente puro y la máxima solubilidad sólida para este componente a temperatura ambiente (20 °C). En el sistema plomo-estaño se refiere a aleaciones ricas en plomo que contienen entre 0 y 2% Sn en peso en la fase solución sólida « y también entre 99% en peso de Sn y estaño

## CONTENIDOS INNOVADORES

### *Soldaduras Ubres de plomo*

Las soldaduras son aleaciones utilizadas para unir o enlazar dos o más componentes (generalmente otras aleaciones metálicas). Se usan extensamente en la industria electrónica para realizar ensamblajes físicos y deben permitir dilatación y contracción de los diversos componentes, transmitir señales eléctricas y disipar cualquier calor generado. La unión se consigue fundiendo el material de aporte para permitir que fluya y se ponga en contacto con los elementos a unir (que no funden). Finalmente, después de la solidificación, se forma una unión física de todos estos componentes.

En el pasado, la mayoría de las soldaduras eran aleaciones estaño-plomo, que son materiales fiables y baratos, y que tienen temperaturas de fusión relativamente bajas. La soldadura estaño-plomo más común tiene una composición de 63% Sn y 37% Pb en peso. Según el diagrama plomo-estaño de la Figura 11.7, esta composición se acerca al eutèctico y tiene un punto de fusión de unos 183 °C, la temperatura más baja posible con existencia de una fase líquida en equilibrio dentro del sistema plomo-estaño. Esta aleación se suele llamar *soldadura eutèctica estaño-plomo.*

Desafortunadamente, el plomo es un metal ligeramente tóxico y existe una grave preocupación por el impacto ambiental generado, y se ha descartado utilizar productos que contengan plomo que podrían filtrarse en las aguas subterráneas de los vertederos o contaminar el aire si se incineran. En consecuencia, algunos países han promulgada leyes que prohíben el uso de sodaduras que contengan plomo. Esto ha inducido el desarrollo de soldaduras sin plomo que, entre otras cosas, deben tener puntos de fusión (o intervalos de temperatura) relativamente bajos. Se trata de aleaciones de estaño que contienen relativamente bajas concentraciones de cobre, plata, bismuto o antimonio. La Tabla 11.1 indica la composición de varias aleaciones libres de plomo, así como las temperaturas liquidus y solidus. La tabla también incluye dos aleaciones con plomo.

Las temperaturas de fusión (o intervalos de temperatura) son importantes en el desarrollo y selección de nuevas aleaciones para soldaduras, información disponible en los diagramas de fases. Por ejemplo, en la Figura 11.9 se presenta una región rica en estaño del diagrama plata-estaño. Existe un eutectico a 96,5% Sn en peso y 221 °C, que son. de hecho, la composición y la temperatura de fusión de la aleación 96,5% Sn-3,5% Ag en peso de la Tabla 11.1.

**Tabla 11.1** Composiciones y temperaturas solidus y liquidus para dos soldaduras con plomo y cinco sin plomo

| Composición (% en peso) | Temperatura solidus (°C) | Temperatura liquidus (°C) |
|---|---|---|
| Soldaduras con plomo | | |
| 63 Sn-37 Pb[a] | 183 | 183 |
| 50 Sn-50 Pb | 183 | 214 |
| Soldaduras sin plomo | | |
| 99,3 Sn-0,7 Cu° | 227 | 227 |
| 96,5 Sn-3,5 Ag° | 221 | 221 |
| 95,5 Sn-3,8 Ag-0,7 Cu | 217 | 220 |
| 91,8 Sn-3,4 Ag-4,8 Bi | 211 | 213 |
| 97,0 Sn-2,0 Sb-O,2 Ag | 219 | 235 |

“Aleaciones de composición eutectica, por tanto, las temperaturas solidus y liquidus son idénticas.

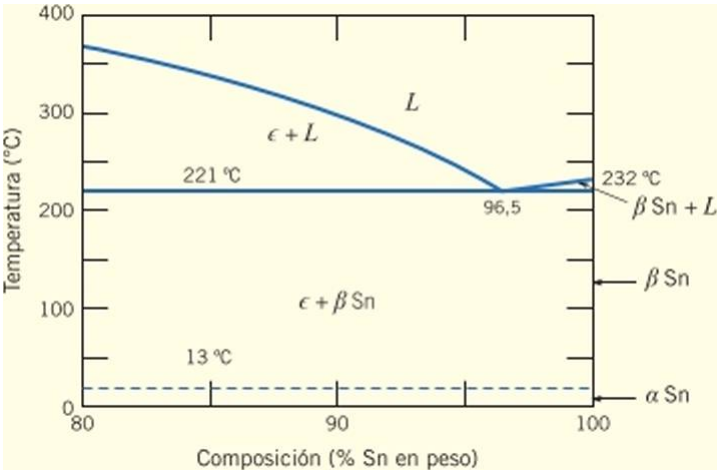



**Figura 11.9** Zona rica en plata del diagrama de fases estaño-plata. (Adaptación de *ASM Handbook.* Vol.3. *Alloy Phase Diagrams,* H. Baker, Editor, ASM International, 1992. Reproducción autorizada por ASM International, Materials Park, OH).

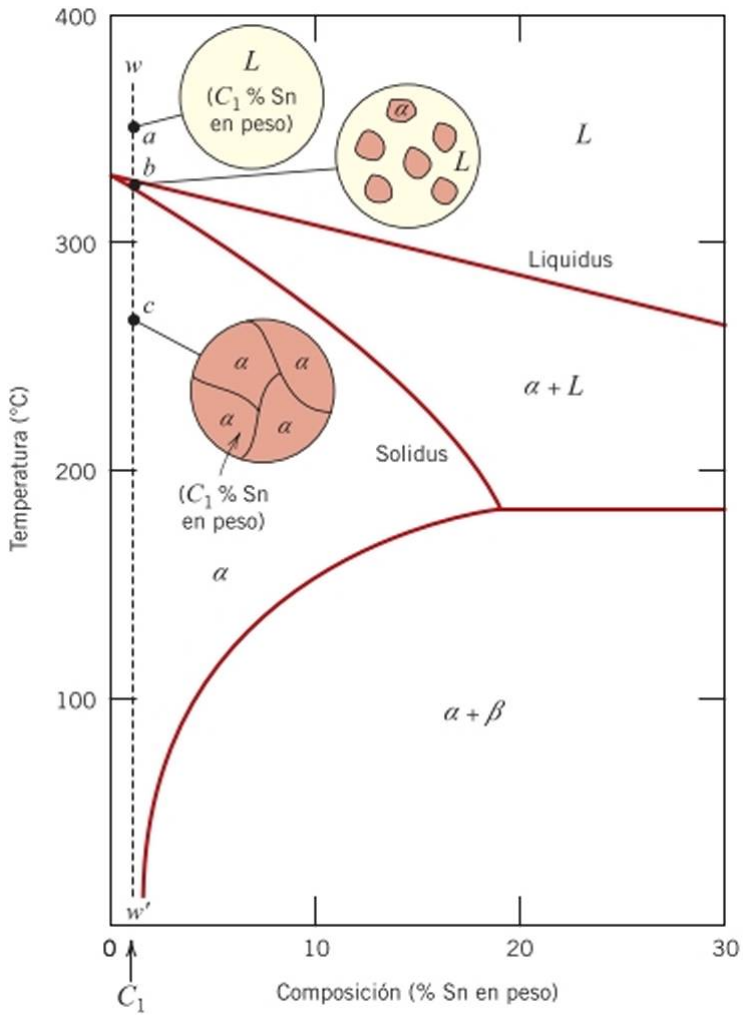



Figura 11.10 Representaciones esquemáticas de las microestructuras de una aleación estaño-plomo de composición C! enfriada desde su fase líquida.

puro (fase *[i).* Por ejemplo, al considerar la aleación de composición C! (Figura 11.10) y enfriar lentamente a partir de la región líquida a unos 350 °C, equivale a bajar siguiendo la línea vertical w′ de la figura. La aleación de composición C! permanece totalmente líquida hasta cruzar la linca liquidus a unos 330 °C, donde empieza a formarse fase *a* sólida. Al pasar a través de la región de fases *a* + la solidificación transcurre como en la aleación cobre-níquel descrita en la sección precedente; esto es, enfriando continuamente y formando sólido *a.* Las composiciones del líquido y de la fase sólida son distintas, ya que siguen los límites de fase liquidus y solidus, respectivamente. La solidificación termina al llegar a interceptar la línea mv'con la línea solidus. La aleación resultante es policristalina con composición uniforme C! y no experimenta cambios al enfriar hasta temperatura ambiente. La microestructura es la esquematizada en el punto *c* de la Figura 11.10.

El segundo caso a considerar es el intervalo de composiciones que comprende el límite de solubilidad a temperatura ambiente y la solubilidad sólida máxima a la temperatura del eutéctico. En el sistema plomo-estaño (Figura 11.7) esta composición se extiende desde un 2% hasta un 18,3% Sn en peso, para una aleación rica en plomo, y desde 97,8% al 99% Sn en peso para una aleación rica en estaño. Al estudiar el enfriamiento de una aleación de composición $C_2$ y descender por la línea vertical .VA-′ de la Figura 11.11, antes de la intersección de esta línea con la línea solvus ocurren cambios parecidos al caso anterior, al pasar por las regiones de fases, como indican los esquemas de los puntos *d. e* y *f* La microestructura del punto/, encima de la linca solvus, consiste en granos *a* de composición $C_2$. Cruzando la linca solvus, la solubilidad del sólido « disminuye y el resultado es la formación de pequeñas partículas de fase //, indicado en el punto g. Al continuar enfriando crece el tamaño de estas partículas porque la fracción de masa de la fase /*i* aumenta ligeramente al disminuir la temperatura.

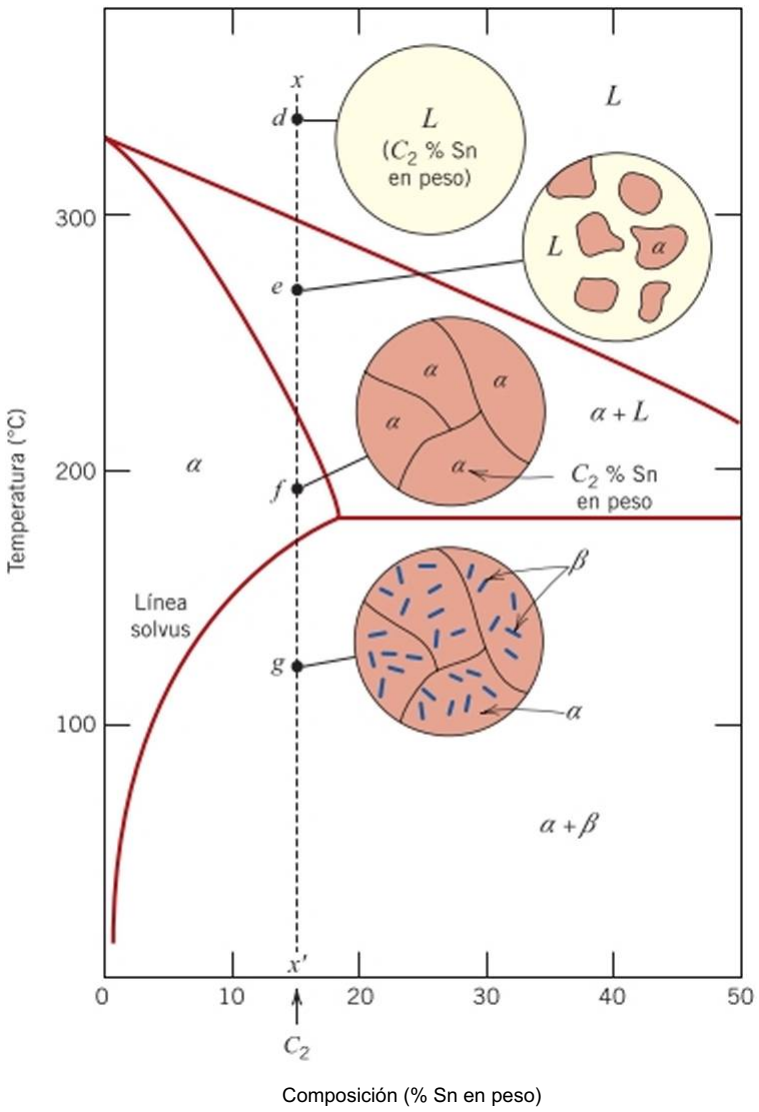



Figura 11.11 Representaciones esquemáticas de las microestructuras de una aleación estaño-plomo de composición eutéctica $C_2$, enfriada desde su fase liquida.

El tercer caso implica la solidificación de la composición eutéctica, 61,9% en peso de Sn ($C_3$ en la Figura 11.12). Una aleación líquida de esta composición se enfría desde 250 °C siguiendo la vertical *yy'* de la Figura 11.12. Al bajar la temperatura no se aprecian cambios hasta llegar a la temperatura del eutèctico de 183 °C. Al cruzar la isoterma del eutèctico el líquido se transforma en las fases « y /7. Esta transformación se puede representar por la reacción

$$L\ (61{,}9\ \%\ \text{Sn en peso}) \xrightarrow[\text{calentamiento}]{\text{enfriamiento}} \alpha(\ 18{,}3\ \%\ \text{Sn en peso}) + \beta(97{,}8\ \%\ \text{Sn en peso}) \quad (11.9)$$

donde *a* y /7 son las composiciones correspondientes a los extremos de la isoterma eutèctica.

Durante esta transformación debe producirse una redistribución de los componentes plomo y estaño, ya que las fases *a* y *[i* tienen distinta composición y ninguna coincide con la del líquido (como indica la Ecuación 11.9). Esta composición va acompañada de difusión atómica. La microestructura del sólido que resulta consiste en capas alternadas (a veces llamadas láminas) de las fases *a* y fi, formadas simultáneamente durante la transformación. Esta microestructura, esquematizada en el punto *i* de la Figura 11.12, se llama estructura eutéctica y es característica de esta reacción. Una fotomicrografía de la estructura del eutectico plomo-estaño está reproducida cn la Figura 11.13. Las fases *ay fi* aparecen cn capas alternas porque esta configuración necesita que la difusión atómica ocurra sólo en distancias relativamente cortas. Por consiguiente, el enfriamiento de la aleación desde justo por debajo de la temperatura eutéctica hasta temperatura ambiente sólo origina un mínimo de cambios microestructurales.

estructura eutectica

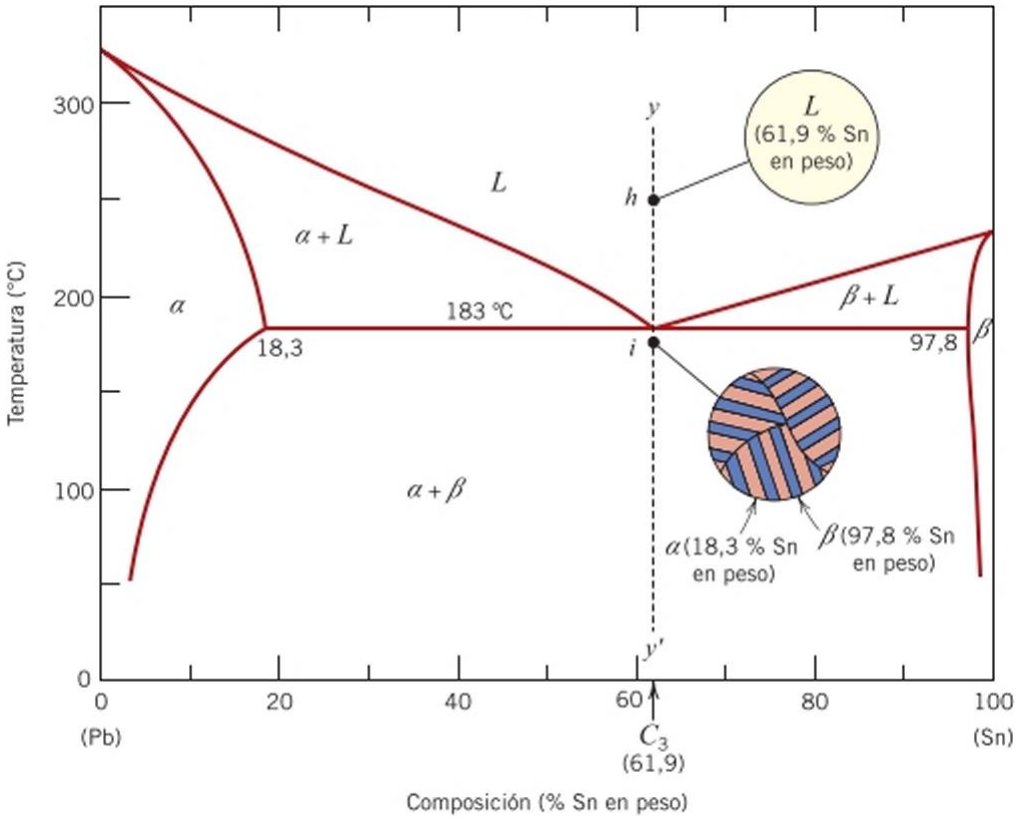



Figura 11.12 Representaciones esquemáticas de las microestructuras de una aleación estaño-plomo de composición eutectica $C_3$, por encima y por debajo de la temperatura eutectica.

El cambio microestructural que acompaña a esta transformación eutèctica está representado esquemáticamente en la Figura 11.14. que muestra el eutèctico *a-/i* creciente en sustitución de la fase líquida. El proceso de la redistribución de plomo y estaño se produce por difusión en el líquido justo por delante de la interfaz eutéctico-líquida. Las flechas indican las direcciones de difusión de átomos de plomo y estaño; átomos de plomo difunden hacia las capas de una fase a que esta es una fase rica en plomo (18,3% Sn-81,7% Pb en

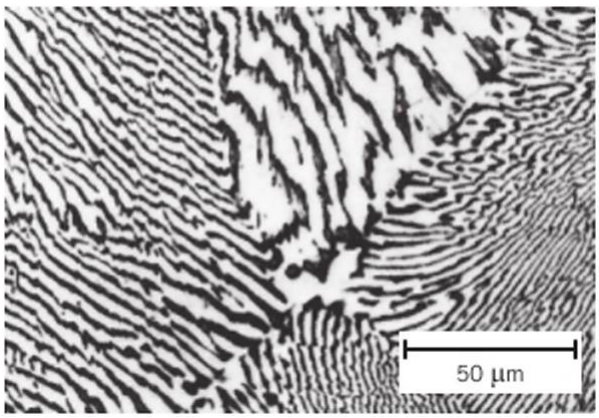



Figura 11.13 Fotomicrografía de una microcs-tructura eutectoide de estaño-plomo, consistente en capas alternas oscuras de fase *a* (solución sólida rica en plomo) y capas claras de fase *[i* (solución sólida rica en /?). x375. (De *Metals Handbook,* 9ª edición. Vol. 9, *Metallography and Microstructures,* 1985. Reproducción autorizada por ASM International, Materials Park, OH).

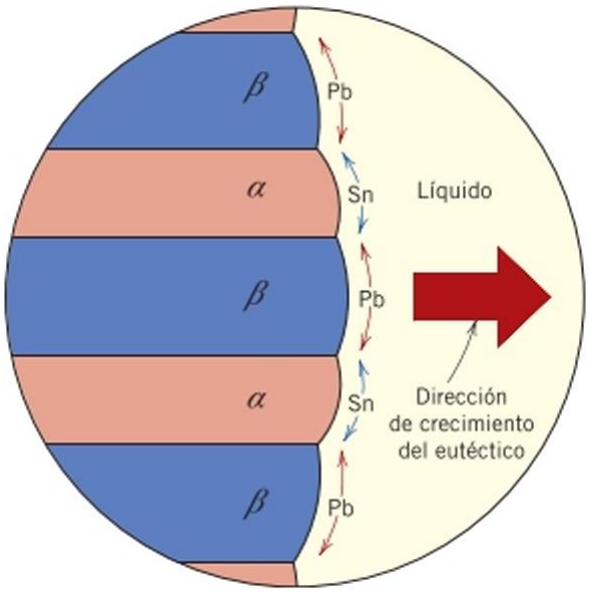



Figura 11.14 Representación esquemática de la formación de la formación de la estructura eutèctica en el sistema estaño-plomo. Las direcciones de difusión de los átomos de estaño y de plomo se indican mediante flechas azules y rojas, respectivamente.

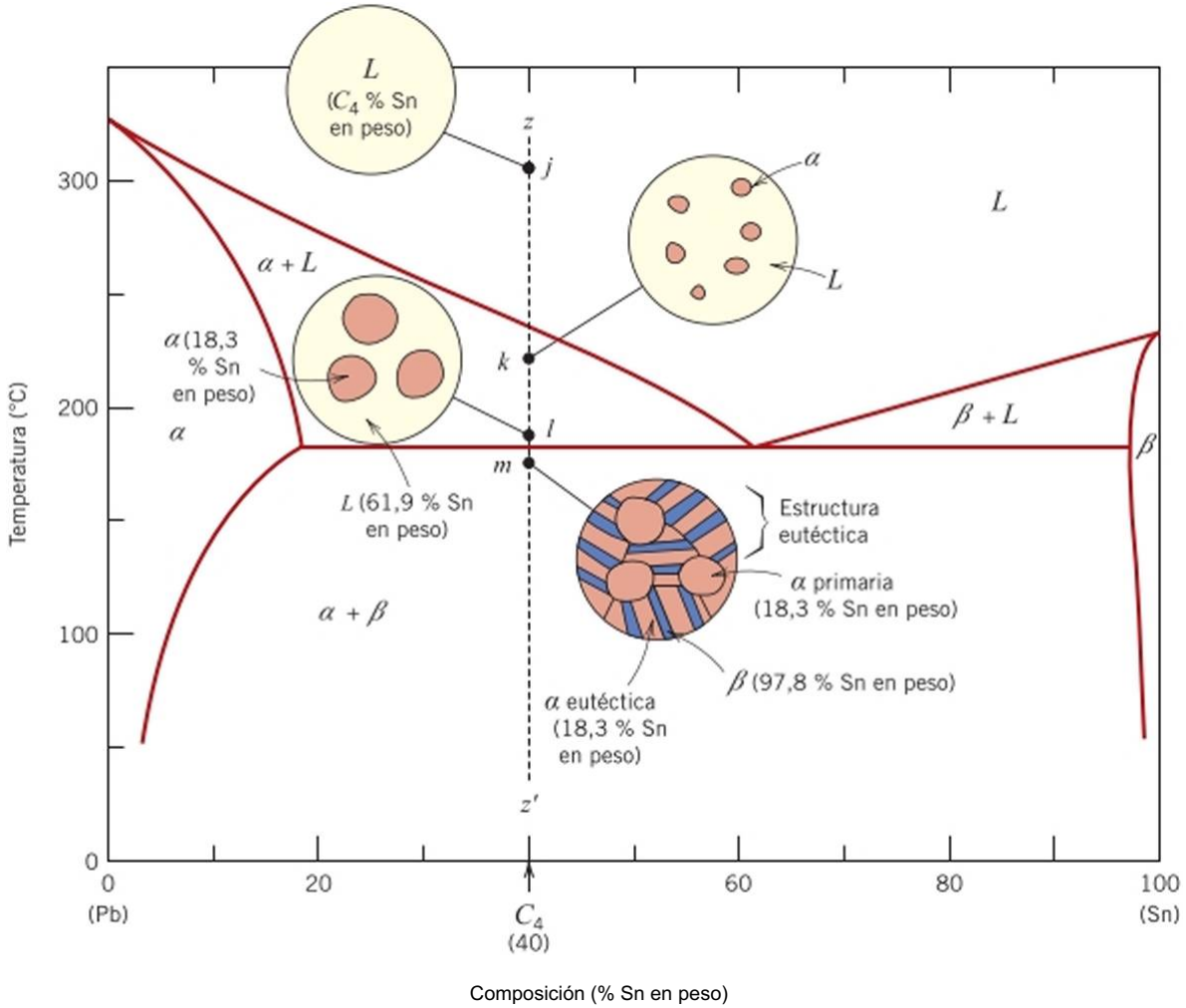
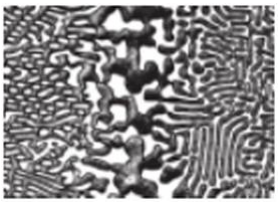



Figura 11.15 Representación esquemática de las microestructuras de equilibrio para la aleación estaño-plomo de composición $C_4$, enfriada desde la fase líquida.



Fotomicrografía que muestra una intercara reversible (p. ej., blanco sobre negro o negro sobre blanco, siguiendo el modelo del pintor M. C. Escher) para una aleación eutectica de aluminio-cobre. Aumentos desconocidos. (De Metals Handbook, Vol. 9, 9ª edición, *Metallography and Microstructures,* 1985. Reproducción con permiso de ASM International. Materials Park, OH).

peso); por otro lado, la difusión de estaño es en la dirección de las capas de fase /A rica en estaño (97,8% Sn-2,2% Pb en peso). La estructura eutectica forma estas capas alternas porque, para esta configuración laminar, la difusión atómica de plomo y estaño sólo se producen a distancias relativamente cortas.

El cuarto y último caso microestructural para este sistema incluye todas las composiciones excepto la eutèctica que, al enfriar, cruza la isoterma eutèctica. Considerar, por ejemplo, la composición $C_4$ de la Figura 11.15, situada a la izquierda del eutèctico. Al disminuir la temperatura se desciende por la recta zz′ empezando en el punto *j.* El desarrollo microestructural entre los puntos y y / es similar al del segundo caso, antes de cruzar la isoterma eutectica (punto /), ya que están presentes las fases *a* y líquido y las composiciones aproximadas son 18,3 y 61,9% Sn en peso, respectivamente, como indica la segmento de reparto. A temperaturas inferiores, justo por debajo del eutèctico, la fase líquida que tiene la composición del eutèctico se transforma en la estructura eutèctica (p. ej., láminas alternas de « y /?); en la fase «, formada durante el enfriamiento a través de la región *a* + ocurren cambios insignificantes. Esta microestructura está esquematizada en el dibujo del punto *m* de la Figura 11.15. La fase *a* presente procede de la transformación eutèctica y del enfriamiento al cruzar la región (« + ¿). Las fases *a* se distinguen denominando *a* eutèctica a la que constituye la estructura del eutèctico y *a* primaria a la formada antes de llegar a la isoterma eutèctica: ambas están representadas en la Figura 11.15. La fotomicrografía de la Figura 11.16 muestra la *a* primaria y la *a* eutectica de la aleación plomo-estaño.

fase eutectica

fase primaria

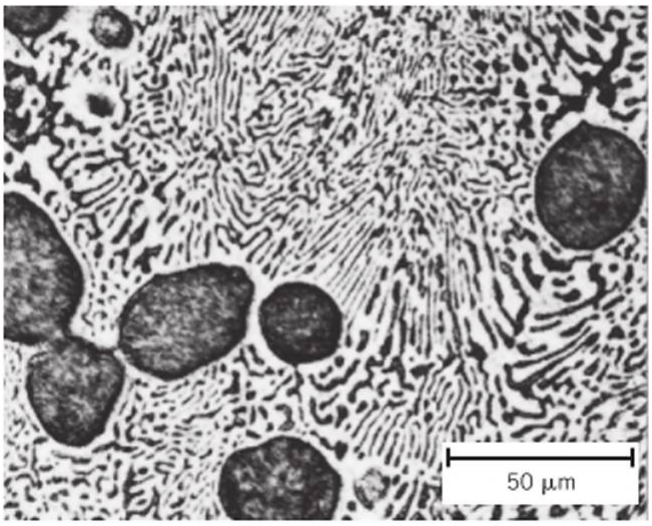



Figura 11.16 Fotomicrografía de la microestructura de una aleación estaño-plomo de composición 50% Sn-50% Pb en peso. Esta microestructura consta de fase *a* primaria rica en plomo (grandes regiones oscuras) dentro de una estructura eutéctica laminar consistente en fase ft rica en estaño (capas claras) y fase *a* rica en plomo (capas oscuras). *400. (De *Metals Handbook,* Vol. 9, 9ª edición, *Metallography and Microstructures,* 1985. Reproducción autorizada por la ASM International. Materials Park. OH).

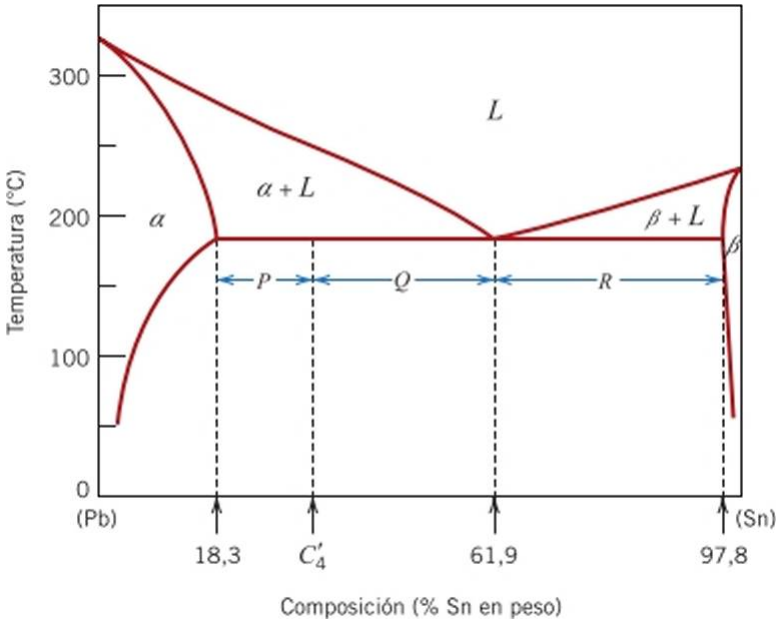



Figura 11.17 Diagrama estaño-plomo utilizado para calcular las cantidades relativas de los microconstituyentes « primario y eutectico para una aleación de composición $C_4$.

microconstituyente

En relación con la microestructura. a veces conviene utilizar el término microconstituyente, esto es, un elemento de la microestructura con una estructura característica e identificable. Por ejemplo, en el dibujo del punto *m* de la Figura 11.15 existen dos microconstituyentes denominados *a* primario y estructura eutéctica. Esta última es un microconstituyente aun cuando se trata de una mezcla de dos fases, porque tiene una estructura laminar distinta, con una relación fija entre las dos fases.

Se pueden calcular las cantidades relativas de los microconstituyentes *a* primario y eutéctico. Dado que el eutéctico siempre se forma a partir del líquido que tiene la composición del eutéctico, se puede considerar que este constituyente tiene una composición del 61,9% Sn en peso. Por lo tanto, la regla de la palanca se aplica utilizando un segmento de reparto entre el limite de fases *a* - *(a* + /0(18,3% Sn en peso) y la composición del eutéctico. Por ejemplo, al considerar la aleación de composición $C_4$ de la Figura 11.17, la fracción del microconstituyente eutéctico $lV_e$ coincide con la fracción del líquido $l¥_c$ de partida.

Expresión de la regla de la palanca para el cálculo de las fracciones músicas del constituyente eutéctico y de la fase líquida (composición $C_4'$, Figura 11.17).

$$"0. = P + Q$$

$$\frac{C4\ 18,3 - }{61,9 - 18,3\ "} \_ \frac{C\backslash - 18,3}{43,6} \qquad (11.10)$$

Además, la fracción de *a* primaria, $M^{z\prime}{}_a$, coincide con la fracción de fase *a* existente antes de la transformación eutéctica (Figura 11.17):

Expresión de la regla de la palanca para el cálculo de la fracción música de la fase *a* primaria

$$W_{\alpha'} = \frac{Q}{P + Q}$$

$$\frac{61,9 - C\backslash}{61,9 - 18,3\ ”} \_ \frac{61,9 - C\backslash}{43,6} \qquad (11.11)$$

Las fracciones de *a total,* $W_a$ (eutèctica y primaria) y de *p* total, $W_p$, se determinan utilizando la regla de la palanca y el segmento de reparto extendido *enteramente a lo largo* del campo *a* + *p.* De nuevo, la aleación de composición $C_4'$,

Expresión de la regla de la palanca para el cálculo de la fracción másica de la fase a total

$$W_\alpha = \frac{Q + R}{P + Q + R}$$

$$\frac{97{,}8 - C;}{97{,}8 - 18{,}3} \_ \frac{97{,}8 - C\backslash}{79{,}5} \qquad (11.12)$$

y

Expresión de la regla de la palanca para el cálculo de la fracción másica de la fase *(i* total

$$W_{\beta} = \frac{P}{P + Q + R}$$

$$\frac{C'_4 - 18{,}3}{97{,}8 - 18{,}3} \_ \frac{C_4 - 18{,}3}{79{,}5} \qquad (11.13)$$

Las aleaciones situadas a la derecha del eutectico (p. ej., entre 61,9 y 97,8% Sn en peso) experimentan transformaciones análogas y resultan microestructuras parecidas. Sin embargo, por debajo de la temperatura eutectica, la microestructura consta de los micro-constituyentes eutectico y *p* primario porque al enfriar a partir del líquido se cruza el campo *p* + líquido.

En el caso 4, representado en la Figura 11.15, cuando no se alcanzan las condiciones de equilibrio al pasar a través de la región *a* (o //) + líquido, la microestructura que aparece después de cruzar la isoterma eutèctica presenta las siguientes singularidades: (1) los granos del microconstituycntc primario tienen segregaciones y (2) la fracción del microconstituyente eutèctico formada es mayor que en la condición de equilibrio.

## 11.13 DIAGRAMAS DE EQUILIBRIO CON FASES O COMPUESTOS INTERMEDIOS

Los diagramas de fases isomorfos y eutécticos discutidos hasta ahora son relativamente simples, pero muchos sistemas de aleaciones binarias son mucho más complejos. Los diagramas de fases cutccticos cobre-plata y plomo-estaño (Figuras 11.6 y 11.7) sólo tienen dos fases sólidas, *ay p,a* veces denominadas soluciones sólidas terminales, porque existen en tramos de composiciones próximas a las concentraciones extremas del diagrama de fases. En otros sistemas de aleación se forman soluciones sólidas intermedias *(o fases intermedias),* además de las de los dos extremos de las composiciones. Este es el caso del sistema cobre-zinc, cuyo diagrama de fases (Figura 11.18) contiene varios puntos invariantes y reacciones similares a la cutéctica, que aún no han sido discutidas. En este diagrama existen seis diferentes soluciones sólidas: dos terminales (« y //) y cuatro intermedias (/?, y, *ó* y *c*). La fase *p'* se denomina *solución sólida ordenada,* puesto que los átomos de cobre y de zinc se colocan en posiciones específicas de la celdilla unitaria. Algunos límites de fase se han trazado mediante puntos, en el extremo inferior de la Figura 11.18, para indicar que su posición no está exactamente determinada. La razón de esta imprecisión a baja temperatura se debe a que las velocidades de difusión son muy lentas y los tiempos necesarios para alcanzar las condiciones de equilibrio son extraordinariamente largos a baja temperatura. De nuevo, en el diagrama de equilibrio aparecen regiones mono y bifásicas y se utiliza la regla de la palanca, comentada en la Sección 11.8, para calcular las composiciones y las cantidades relativas de las fases. El latón comercial es una aleación cobre-zinc, rica en

solución sólida terminal

solución sólida intermedia

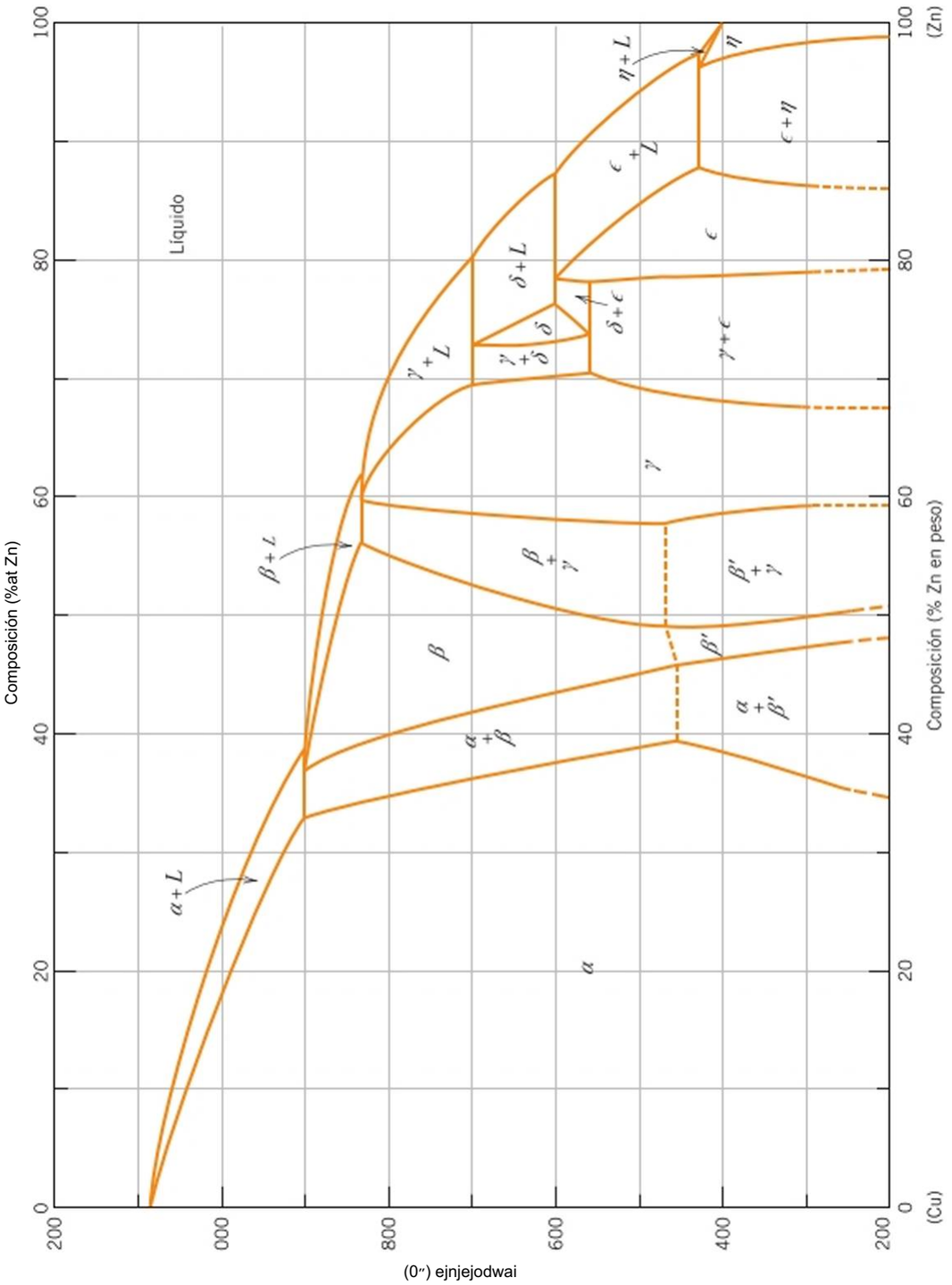



**Figura 11.18** Diagrama de fases cobre-zinc. (Adaptación de *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2 aedición. Vol. 2, T. B. Massalski (Editor Jefe). 1990. Reproducción autorizada por ASM International, Materials Park. OH).

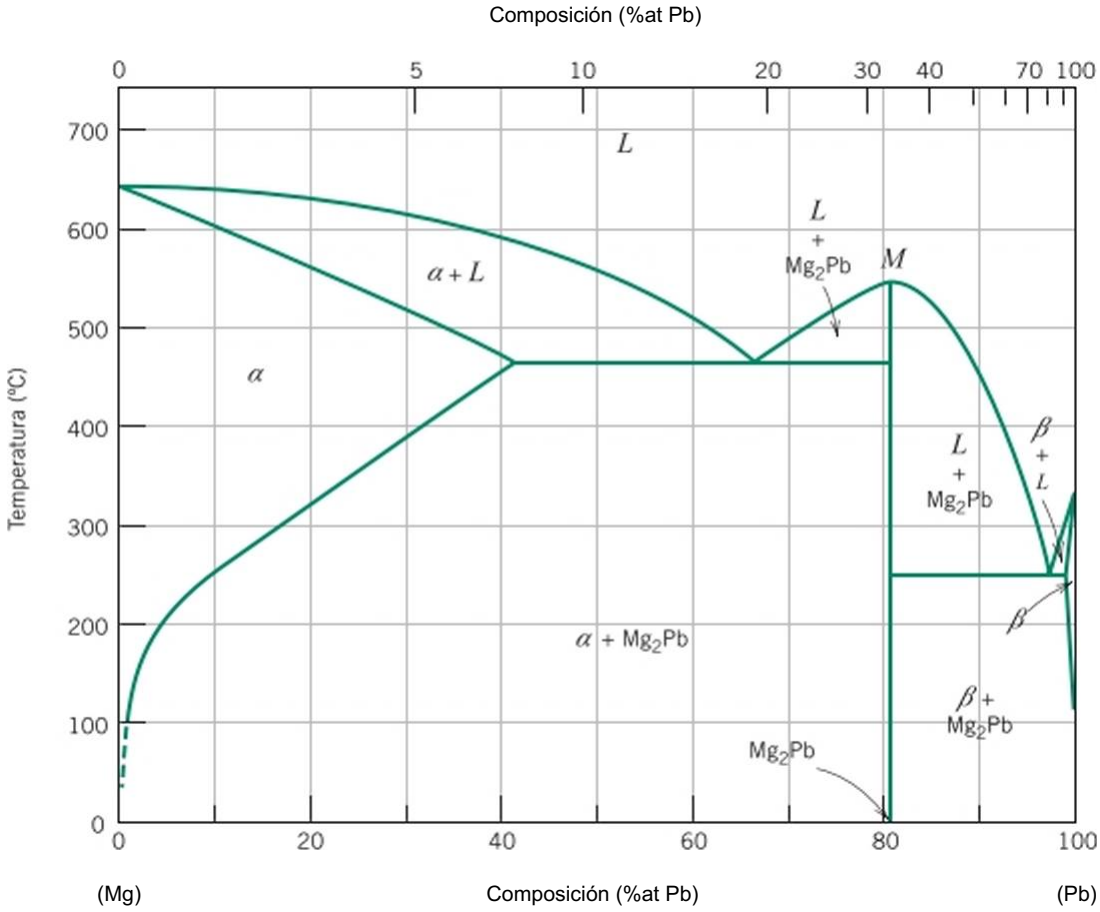



Figura 11.19 Diagrama de fases magnesio-plomo. (Adaptación de *Binary' Alloy Phase Diagrams,* A. A. Nayeb-Hashemi y J. B. Clark (Editores), 1988. Reproducción autorizada por ASM International, Materials Park, OH).

cobre (p. ej., el latón de cartuchería tiene una composición de 70% Cu-30% Zn en peso y una microestructura « monofásica).

En los diagramas de fases de algunos sistemas, más que soluciones sólidas, se forman compuestos intermedios discretos, compuestos que tienen distintas fórmulas químicas; en los sistemas metal-metal se llaman compuestos intermetálicos. Por ejemplo, en el sistema magnesio-plomo (Figura 11.19), el compuesto $Mg_2Pb$ tiene una composición de 19% Mg-81 % Pb en peso (33 %at Pb) y en el diagrama está representado por una línea vertical, más que en una región de fases de superficie finita; ya que el $Mg_2Pb$ sólo existe en esta composición particular.

compuesto intermetálico

En el sistema magnesio-plomo destacan otras características. En primer lugar, el compuesto $Mg_2Pb$ funde a 550 °C, como indica el punto Af de la Figura 11.19. El intervalo relativamente grande de composiciones de la fase *a* indica la buena solubilidad del plomo en magnesio. En segundo lugar, la solubilidad del magnesio en plomo es extremadamente limitada, ya que es evidente la estrechez del campo *(i* de la solución sólida terminal en la región del diagrama rica en plomo. Finalmente, este diagrama de fases se puede interpretar como la unión de dos diagramas eutécticos simples, el sistema Mg-$Mg_2Pb$ y el sistema $Mg_2Pb$-Pb; en ambos, el compuesto $Mg_2Pb$ se considera realmente como un componente. La división de diagramas de fases complejos en unidades más pequeñas puede simplificar y facilitar su interpretación.

## 11.14 REACCIONES EUTECTOIDE Y PERITÉCTICA

Algunos sistemas de aleaciones, además del eutèctico, tienen otros puntos invariantes que implican tres fases diferentes. Un ejemplo es el sistema cobre-zinc (Figura 11.18) a 560 °C y 74% Zn-26% Cu en peso. Una porción de este diagrama se ha ampliado en la Figura 11.20. Al enfriar, la solución sólida <5 se transforma en dos fases sólidas 0 y <-) según la reacción

La reacción eutettoide (punto E, Figura 11.20)

$$<5 \underset{\text{calentamiento}}{\overset{\text{enfriamiento}}{}} y + \epsilon \qquad (11.14)$$

reacción eutettoide

La reacción inversa ocurre calentando. Ésta se denomina reacción eutectoide (como eutectico) y el punto invariante (punto *E* de la Figura 11.20) y la línea de reparto horizontal a 560 °C se denominan *eutectoide* c *isoterma eutectoide,* respectivamente. El *eutectoide* se distingue del *eutèctico* porque en el primero una fase sólida se transforma en dos fases sólidas, mientras que en el segundo es una fase liquida la que se transforma en dos sólidas a una temperatura determinada. En el sistema hierro-carbono (Sección 11.18) ocurre una reacción eutectoide muy importante para el tratamiento térmico de los aceros.

reacción peritéctica

La reacción peritéctica es otra reacción invariante que implica tres fases en equilibrio. En esta reacción, el calentamiento de una fase sólida la transforma en una fase liquida y en otra fase sólida. En el sistema cobre-zinc existe un pcritéctico (punto *P* de la Figura 11.20) a 598 °C y 78,6% Zn-21,4% Cu en peso. La reacción peritéctica es la siguiente:

La reacción peritéctica (punto *P,* Figura 11.20)

$$<5 + y \underset{\text{calentamiento}}{\overset{\text{enfriamiento}}{}} e \qquad (1L15)$$

La fase sólida estable por debajo de la temperatura peritéctica puede ser una solución sólida intermedia (p. cj., *c* en la reacción 11.15) o una solución sólida terminal, como el peritéctico que existe a 97% Zn en peso y 435 °C, cuando la fase // se transforma, por calentamiento, en fase *c* y líquido. En el sistema Cu-Zn hay otros tres peritécticos, cuyas reacciones representan la transformación, por calentamiento, de las soluciones sólidas intermedias *[i, ó* y *y.*

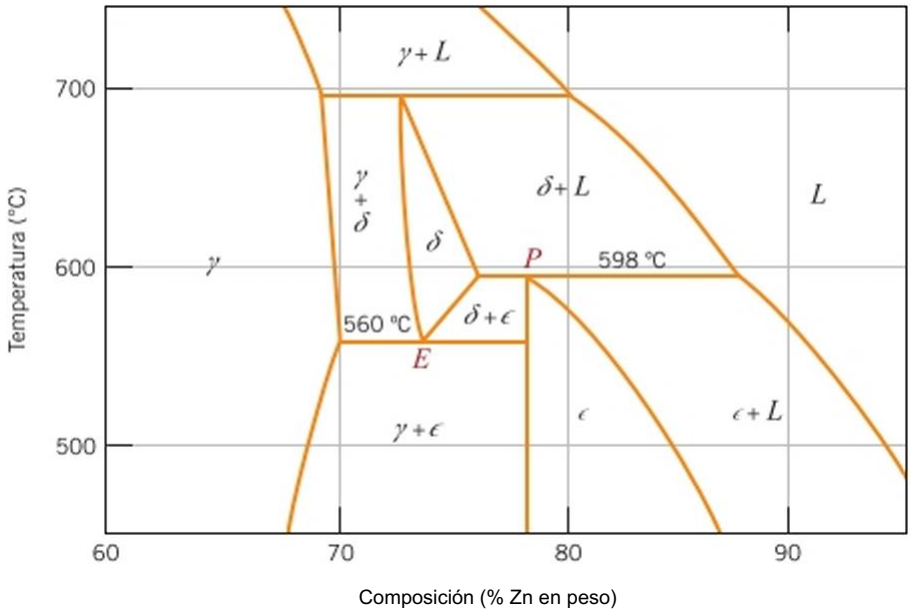



Figura 11.20 Región ampliada del diagrama de fases cobre-zinc para mostrar los puntos invariantes eutectoide y pcritéctico, indicados como *E* (560 °C, 74% Zn en peso) y *P* (598 °C, 78,6% Zn en peso), respectivamente. (Adaptación de *Binary Alloy Phase Diagrams,* 2ª edición, Vol. 2, T. B. Massalski (Editor Jefe), 1990. Reproducción autorizada por ASM International, Materials Park, OH).

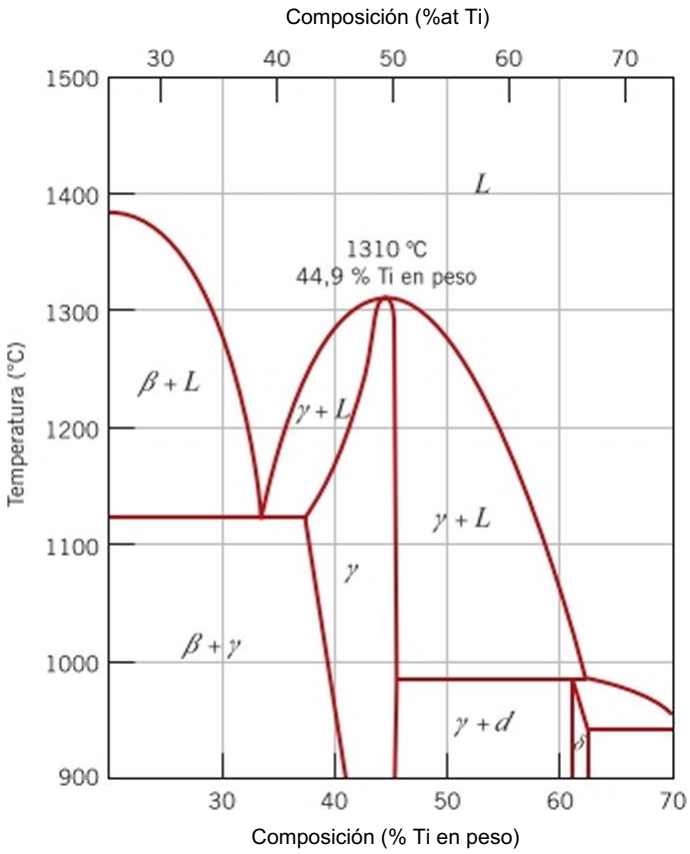



Figura 11.21 Zona del diagrama de fases níquel-titanio, mostrando un punto de fusión congruente para la solución sólida ya 1310 °C y 44,9% Ti en peso. (Adaptación de *Phase Diagrams of Binary Nickel Alloys,* P. Nash (Editor), 1991. Reproducción autorizada por ASM International. Materials Park, OH).

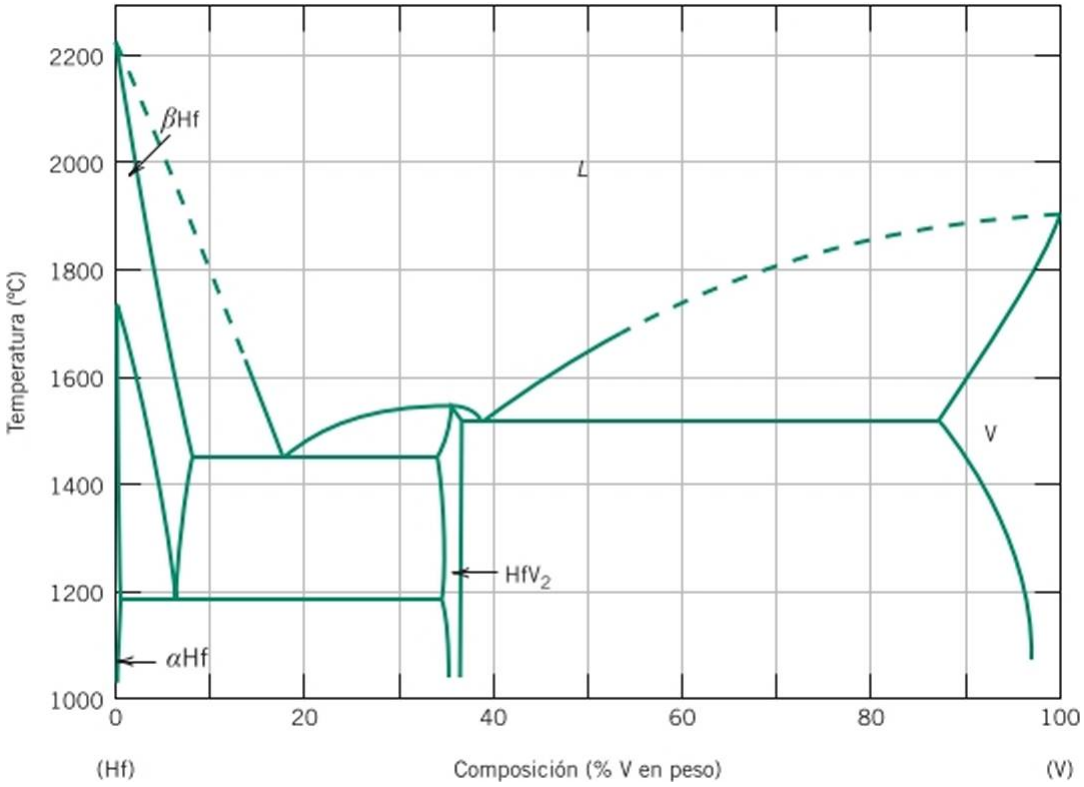
## 11.15 TRANSFORMACIONES DE FASES CONGRUENTES

transformación congruente

Las transformaciones de fases transcurren con o sin cambio de composición para las fases que participan. Las transformaciones que no alteran la composición se denominan transformaciones congruentes. Por el contrario, en una *transformación incongruente* se produce un cambio en la composición de al menos una fase. Ejemplos de transformaciones congruentes son las transformaciones alotrópicas (Sección 4.14) y la fusión de materiales puros. Las reacciones cutcctticas y cutcctoidcs, así como las fusiones de las aleaciones isomorfas, representan transformaciones incongruentes.

A menudo las fases intermedias se clasifican en base a la congruencia o incongruencia durante la fusión. El compuesto intermetálico $Mg_2Pb$ funde congruentemente en el punto *M* del diagrama de fases magnesio-plomo de la Figura 11.19. También, en el sistema níquel-titanio (Figura 11.21), hay un punto de fusión congruente de la solución sólida *y* que corresponde al punto de tangencia de las lincas solidus y liquidus, a 1310 °C y 44.9% en peso de Ti. La reacción peritéctica es un ejemplo de fusión incongruente de una fase intermedia.

*Autoevaluación 11.7* La figura siguiente es el diagrama de fases de hafnio-vanadio, con las regiones monofásicas indicadas. Especificar los puntos de temperatura-composición en los que hay reacciones eutécticas, eutectoides, peritécticas y transformaciones de fase congruentes. Además, escribir la reacción para cada una en el proceso de enfriamiento. [Diagrama de fases de *ASM Handbook,* vol. 3, *Alloy Phase Diagrams,* IL Baker (Editor), 1992, p. 2244. Reproducción autorizada por ASM International, Materials Park, 01L]




(Respuesta en www.revcrte.corn micrositcs/callistcr2c).

## 11.16 CERÁMICOS Y DIAGRAMAS DE FASES TERNARIOS

Los diagramas de fases no sólo existen en los sistemas metal-metal, sino que se han determinado experimentalmente diagramas de fases muy útiles para diseñar y fabricar sistemas cerámicos. Los diagramas de fases cerámicos se comentan en las Secciones 14.2-14.5.

Se han determinado diagramas de fases para sistemas metálicos o cerámicos con más de dos componentes, aunque su interpretación es bastante compleja. Por ejemplo, un diagrama de fases temario, o de tres componentes, composición-temperatura se debe representar en un modelo tridimensional. Es posible representar este diagrama en dos dimensiones, aunque no es fácil.

## 11.17 LA REGLA DE LAS FASES DE GIBBS

regla de las fases de Gibbs

La construcción de los diagramas de fases y las condiciones de equilibrio de fases están regidas por leyes termodinámicas. Una de estas leyes es la regla de las fases de Gibbs, formulada durante el siglo XIX por el físico J. Willard Gibbs. Esta regla indica el número de fases que coexisten en equilibrio y se expresa mediante la ecuación

Expresión general de la regla de las fases de Gibbs

$$P + F = C + N \tag{11.16}$$

donde $P$ es el número de fases presentes (el concepto de fase se ha comentado en la Sección 11.3). El parámetro Fes el *número de grados de libertad* o el número de variables controladas externamente (p. cj., temperatura, presión, composición) que se debe cspcci-

ficar para definir completamente el estado del sistema. En otros términos, *F* es el número de variables que se pueden cambiar independientemente sin alterar el número de fases que coexisten en equilibrio. El parámetro C de la Ecuación (11.16) representa el número de componentes del sistema. Normalmente los componentes son elementos o compuestos estables y, en los diagramas de fases, son los materiales de los dos extremos del eje horizontal de la composición (p. ej., $H_2O$ y C^F^O!! o Cu y Ni para los diagramas de fases de las Figuras 11.1 y 11.2a, respectivamente). Finalmente, *N* en la Ecuación 11.16 es el número de variables no composicionales (p. ej., temperatura y presión).

Se demuestra la regla de las fases si se aplica a un diagrama de fases binario temperatura-composición, para el sistema cobre-plata de la Figura 11.6. Dado que la presión es constante (1 atm), el parámetro .V es 1, porque la única variable no composicional es la temperatura. La Ecuación 11.16 adquiere la forma

$$P + F = C + 1 \qquad \text{(H.17)}$$

El número de componentes C es 2 (Cu y Ag) y

$$P+F=2+l=3$$

o

$$F = 3 - P$$

Al considerar un campo monofásico del diagrama de fases (p. ej., a, /i y regiones líquidas), dado que sólo existe una fase, $P = 1$ y

$$F = 3 - P$$
$$= 3-1 = 2$$

Esto significa que para describir completamente las características de una aleación que existe en el campo de una de estas fases se deben especificar dos parámetros: composición y temperatura, que localizan, horizontal y verticalmente, la aleación en el diagrama de fases.

En las situaciones en las que coexisten dos fases, por ejemplo, las regiones de fases *a* + £, *p* + *L* y *a* + *p* de la Figura 11.6, la regla de las fases estipula que tenemos un solo grado de libertad, porque

$$F = 3 - P$$
$$= 3 - 2 = 1$$

Es decir, es necesario especificar la temperatura o la composición de una de las fases para definir completamente el sistema. Por ejemplo, si se especifica la temperatura 7, para la región de fases a + £ de la Figura 9.19, las composiciones de las fases *a* y líquida (C″y C¿) vienen dictadas por los extremos del segmento de reparto trazado a través del campo *a* + *L* a 7!. Conviene destacar que en este tratamiento sólo se indica la naturaleza de las fases y no las cantidades relativas. Esto quiere decir que la composición total de la aleación está situada a lo largo de la línea de reparto trazada a 7! y entre las composiciones C«y C¿ de las fases *a* y líquida.

La segunda alternativa en una situación bifásica es estimular la composición de una de las dos fases, para definir completamente el estado del sistema. Por ejemplo, si se especifica C″como la composición de la fase *a* que no está en equilibrio con el líquido (Figura 11.22), se establecen la temperatura (7!) de la aleación y la composición de las fases líquida (C¿), y, de nuevo, la línea de reparto a través del campo *a* + *L* indica la composición $C_H$.

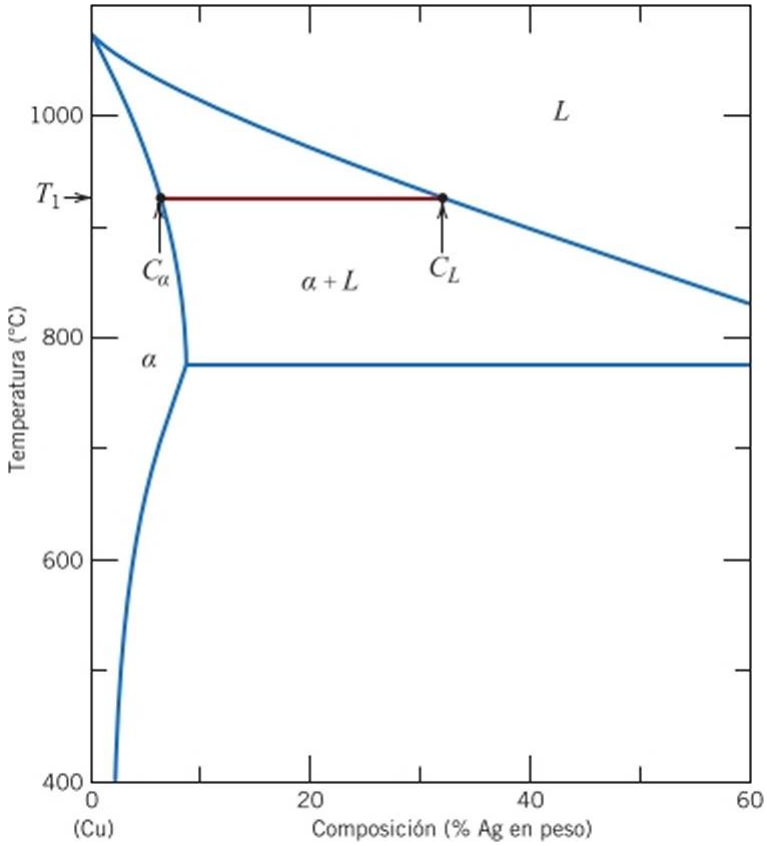



Figura 11.22 Sección ampliada del diagrama de fases Cu-Ag que recoge la zona rica en cobre, donde se aplica la regla de las fases de Gibbs y se demuestra la coexistencia de dos fases (a y *L).* Se ha dibujado el segmento de reparto a la temperatura F! y se obtienen las composiciones de las fases en equilibrio (C″y C¿).

En los sistemas binarios con tres fases presentes no hay ningún grado de libertad, ya que

$$F = 3 - P$$
$$= 3-3 = 0$$

Esto significa que las composiciones de las tres fases presentes están definidas, así como la temperatura. Esta condición se produce en la isoterma cutcctica de un sistema cutéctico. En el sistema Cu-Ag (Figura 11.6) esta isoterma es el segmento horizontal trazado entre los puntos *ByG.k* la temperatura de 779 °C, los puntos en que los campos de las fases «, *L* y /7 tocan esta isoterma indican las composiciones de las fases en equilibrio: la composición de la fase *a* está fijada a 8,0% Ag, la fase líquida a 71,9% Ag y la fase ¡*i* a 91,2% Ag en peso. De este modo, las tres fases en equilibrio no están representadas por un campo de fases sino por una única línea isoterma horizontal. Además, las tres fases están en equilibrio en un tramo de composiciones trazado a lo largo de la isoterma eutéctica. Por ejemplo, para el sistema Cu-Ag a 779 °C, las composiciones están comprendidas entre 8,0% y 91,2% Ag en peso.

La regla de las fases de Gibbs se utiliza, también, para analizar condiciones de no equilibrio. Por ejemplo, una aleación binaria que presenta tres fases en un tramo de temperaturas, que no están en equilibrio. Las tres fases sólo pueden estar en equilibrio a una temperatura determinada.

*Autoevaluación 11.8* En un sistema ternario hay tres componentes presentes y la temperatura es también una variable. ¿Cuál es el número máximo de fases que pueden estar presentes en un sistema temario, suponiendo que la presión se mantiene constante?

(Respuesta en www.rcverte.com/micrositcs/callister2e).

# El sistema hierro-carburo

De todos los sistemas binarios de aleaciones, el sistema hierro-carburo es el más importante. Los aceros y las fundiciones, materiales estructurales primordiales en todas las culturas tecnológicamente avanzadas, son esencialmente aleaciones hierro-carburo. Esta sección se dedica a estudiar el diagrama de fases de este sistema y al desarrollo de las posibles microestructuras. Los Capítulos 12, 13 y 17 tratan las relaciones entre tratamientos térmicos, microestructuras y propiedades mecánicas.

## 11.18 DIAGRAMA DE FASES HIERRO-CARBURO DE HIERRO (Fe-$Fe_3C$)

La Figura 11.23 representa una parte del diagrama de fases hierro-carburo. El hierro puro, al calentarse, experimenta dos cambios de estructura cristalina antes de fundir: a temperatura ambiente la forma estable se llama ferrita, o hierro «, y tiene estructura BCC; a 912 °C la ferrita experimenta una transformación polimórfica a austenita FCC o hierro y, que persiste hasta los 1394 °C, temperatura a la que la austenita vuelve a convertirse en una

ferrita

austenita

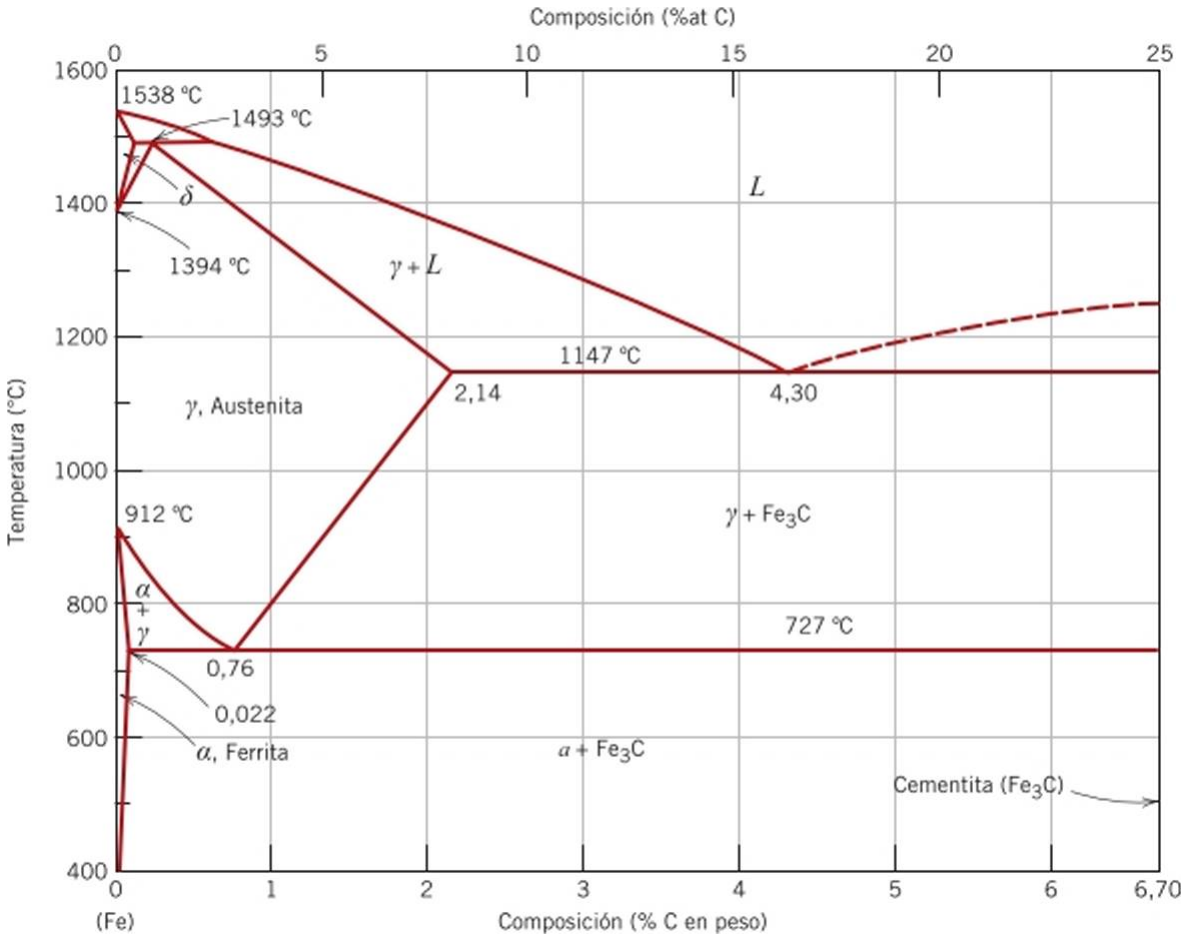



Figura 11.23 Diagrama de fases hierro-carburo de hierro. (Adaptación de *Binary Alloy Phase Diagrams,* 2° edición. Vol. I,T. B. Massalski (Editor Jefe), 1990. Reproducción autorizada por ASM International, Materials Park. OH).

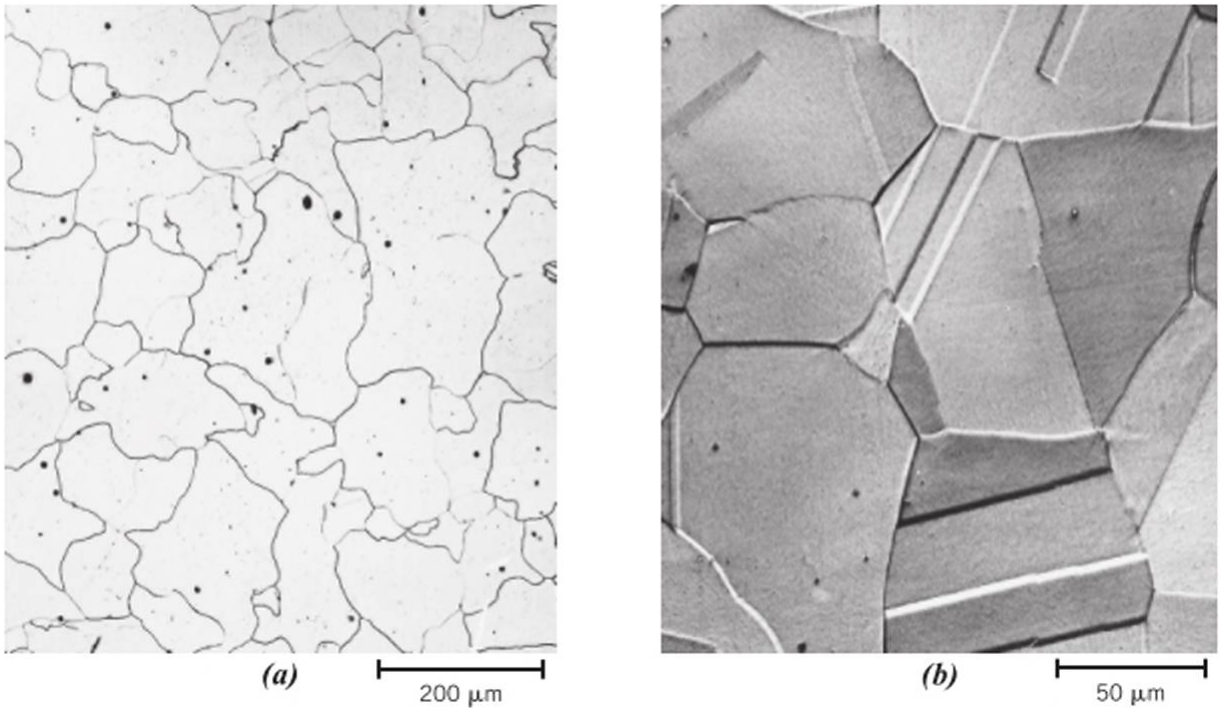



Figura 11.24 Fotomicrografías de *(a)* ferrita *a* (x90) y (A) austcnita (*325). (Copyright 1971, United States Steel Corporation).

fase BCC conocida como ferrita <5, que funde a 1538 °C. Todos estos cambios aparecen a lo largo del eje vertical izquierdo del diagrama de fases.[1]

El eje de composición de la Figura 11.23 sólo llega hasta 6,70% en peso de C, concentración que coincide con la del compuesto intermedio carburo de hierro o ccmcntita ($Fe_3C$), representado por una línea vertical en el diagrama de fases. Así, el sistema hierro-carbono se puede dividir en dos partes: una parte rica en hierro, que coincide con la mostrada en el Figura 11.23 y otra parte (no mostrada) de composición comprendida entre 6,70% y 100% C en peso (grafito puro). Todos los aceros y prácticamente todas las fundiciones tienen porcentajes de carbono inferiores a 6,70% C, por tanto, sólo se considera la parte rica en hierro del sistema hierro-carburo de hierro. La Figura 11.23 muestra, propiamente, el diagrama Fe-$Fe_3C$, ya que el $Fe_3C$ se considera un componente. La convención y la conveniencia imponen expresar la concentración del eje de abscisas en términos de "% C" en lugar de "% $Fe_3C$", y el extremo de 6,70% C en peso corresponde al 100% $Fe_3C$ en peso.

cementita

El carbono es un soluto intersticial en el hierro y forma soluciones sólidas con la ferrita «, con la ferrita J y con la austenita *y* de la Figura 11.23. En la ferrita a BCC sólo pueden disolverse cantidades de carbono muy pequeñas, ya que la solubilidad máxima es de 0,022% en peso a 727 °C. Esta solubilidad limitada se explica teniendo en cuenta la forma y el tamaño de las posiciones intersticiales de la estructura BCC, que dificultan la acomodación de los átomos de carbono. Aunque el carbono está presente en muy baja proporción, ejerce una gran influencia en las propiedades mecánicas de la ferrita. Esta fase hierro-carbono es relativamente blanda, magnética por debajo de los 768 °C y tiene una densidad de 7,88 g/cm\ La Figura 11.24a es una fotomicrografía de la ferrita *a.*

La austenita, o fase *y* del hierro, cuando está aleado con carbono, no es estable por debajo de 727 °C, como se indica en la Figura 11.23. La máxima solubilidad del carbono en austenita es de 2,14% en peso a 1147 °C. Esta solubilidad es aproximadamente 100

[1]Previamente se ha indicado que las fases del diagrama Fe-$Fe_3C$ (Figura 11.23) se nombran con las primeras letras del alfabeto griego (a, /?, y, etc.) y se aprecia que en sistema Fe-$Fe_3C$ no hay fase /?. Inicialmente se observó que el comportamiento ferromagnético del hierro desaparecía a 768 °C, y se atribuía ese fenómeno a una transformación de fase. La denominación "/T se asignó a la fase de alta temperatura. Posteriormente se descubrió que esta perdida de magnetismo no estaba relacionada con una transformación de fase (Sección 21.6) y, por tanto, la presunta fase *fi* no existía.

veces superior a la máxima solubilidad de carbono en ferrita BCC, ya que las posiciones intersticiales de la estructura FCC tienen la forma adecuada para que, al llenarse de átomos de carbono, la deformación impuesta a los átomos de hierro vecinos sea mucho menor. Hay que decir que la austcnita no es magnética y que las transformaciones de fases de la austenita son muy importantes en los tratamientos térmicos de los aceros, como se expone más adelante. La Figura 11.24ó muestra una fotomicrografía de la fase austenita.

La ferrita es como la ferrita *a* y sólo se diferencian en el tramo de temperaturas en el cual existen. Teniendo en cuenta que la ferrita *ó* es estable únicamente a altas temperaturas, no tiene importancia técnica y no se tratará.

La ccmcntita ($Fe_3C$) se forma cuando se excede el límite de solubilidad del carbono en ferrita *a* por debajo de 727 °C (para rangos de composición comprendidos en la región de fases « + $Fe_3C$), y en la Figura 11.23 se indica que la cementita también coexiste con la fase *y* entre 727 °C y 1147 °C. Desde el punto de vista mecánico, la cementita es dura y frágil y su presencia aumenta considerablemente la resistencia de algunos aceros.

Estrictamente hablando, la ccmcntita es sólo mctacstablc y permanecería como compuesto a temperatura ambiente indefinidamente, pero si se calienta entre 650 °C y 700 °C durante varios años, cambiaría gradualmente o se transformaría en hierro *a* y carbono (grafito) que son estables hasta que se enfríen a temperatura ambiente. Es decir, el diagrama de fases de la Figura 11.23 no es verdaderamente un diagrama de equilibrio, porque la ccmcntita no es un compuesto estable. Sin embargo, teniendo en cuenta que la velocidad de descomposición de la ccmcntita es extraordinariamente lenta, en la realidad todo el carbono del acero aparece como $Fe_3C$ en lugar de grafito y el diagrama de fases hierro-carburo de hierro es, en la práctica, válido. Como se verá en la Sección 11.3, la adición de silicio a las fundiciones de hierro acelera gradualmente la reacción de descomposición de la ccmcntita para formar grafito.

En el diagrama hierro-carburo de hierro de la Figura 11.23 se observan regiones bifásicas y un eutéctico para 4,30% C en peso a 1147 °C. La reacción eutéctica es

Reacción eutectica para el sistema hierro-carburo de hieiTo

$$L \underset{\text{calentamiento}}{\overset{\text{enfriamiento}}{}} Y + Fe_3C \qquad (11.18)$$

e implica solidificación del líquido para generar las fases de austenita y ccmcntita. El posterior enfriamiento hasta temperatura ambiente produce cambios de fases adicionales.

Se aprecia la existencia de un punto invariante para una composición de 0,76% C en peso y una temperatura de 727 °C. Esta reacción eutectoide se puede representar por

Reacción eutectoide para el sistema hierro-carburo de hierro

$$y\ (0{,}76\ \%\ \text{en peso C}) \underset{\text{calentamiento}}{\overset{\text{enfriamiento}}{}} «(0{,}022\ \%\ \text{en peso C}) + Fe_3C(6{,}7\ \%\ \text{en peso C}) \qquad (11.19)$$

es decir, por enfriamiento, la fase sólida *y* se transforma en hierro *a* y ccmcntita. (Las transformaciones de fases eutécticas se tratan en la Sección 11.14). Los cambios de fases descritos por la Ecuación 11.19, referidos a las transformaciones del eutectoide, son fundamentales para los tratamientos térmicos del acero, como se comenta más adelante.

Las aleaciones denominadas férricas (o férreas) tienen hierro como principal componente, aunque pueden contener carbono y otros elementos de aleación. La clasificación de las aleaciones férricas según el contenido de carbono comprende tres grupos: hierro, acero y fundición. El hierro puro contiene menos de 0,008% C en peso y, en el diagrama de

[2]Las maclas de recocido, encontradas en aleaciones con estructura FCC (Sección 6.8), se aprecian en esta micrografia de austenita (Sección 6.8). Estas maclas no aparecen en las aleaciones BCC, lo que explica su ausencia en la micrografia de ferrita de la Figura 11.24«).

equilibrio, comprende la fase fcrrita a temperatura ambiente. Las aleaciones hierro-carbono que contienen entre 0,008% y 2,14% C en peso se clasifican como aceros. La microestructura de la mayoría de los aceros consiste en combinaciones de fases $\alpha$ y $Fe_3C$. Todas las aleaciones comprendidas en este tramo de composición, al enfriarse desde el dominio $\gamma$ a temperatura ambiente, originan una serie de microcstructuras que se estudian a continuación. Aunque un acero puede contener como máximo un 2,14% C en peso, en la práctica la concentración de carbono raramente excede del 1,0%. La clasificación de los aceros y sus propiedades se estudian en la Sección 13.2. Las fundiciones se definen como aleaciones férricas que contienen entre 2,14% y 6,70% C en peso, si bien las fundiciones comerciales normalmente contienen menos del 4,5%. Estas aleaciones se comentan en la Sección 13.3.

## 11.19 DESARROLLO DE MICROESTRUCTURAS EN ALEACIONES HIERRO-CARBONO

En esta sección se tratan algunas de las microestructuras que se pueden desarrollar en los aceros y sus relaciones con el diagrama de fases hierro-carburo de hierro, y es preciso indicar que la microcstructura que se desarrolla depende tanto del contenido en carbono como del tratamiento térmico. La exposición se centra en el enfriamiento muy lento de aleaciones de acero que se mantienen continuamente en condiciones de equilibrio. En el Capítulo 12 se estudian, con más detalle, las influencias de los tratamientos térmicos en las microcstructuras y, posteriormente, en las propiedades mecánicas de los aceros.

Los cambios de fases que tienen lugar al pasar de la región $\gamma$ al campo bifásico $\alpha + Fe_3C$ (Figura 11.23) son relativamente complejos y similares a los descritos en el

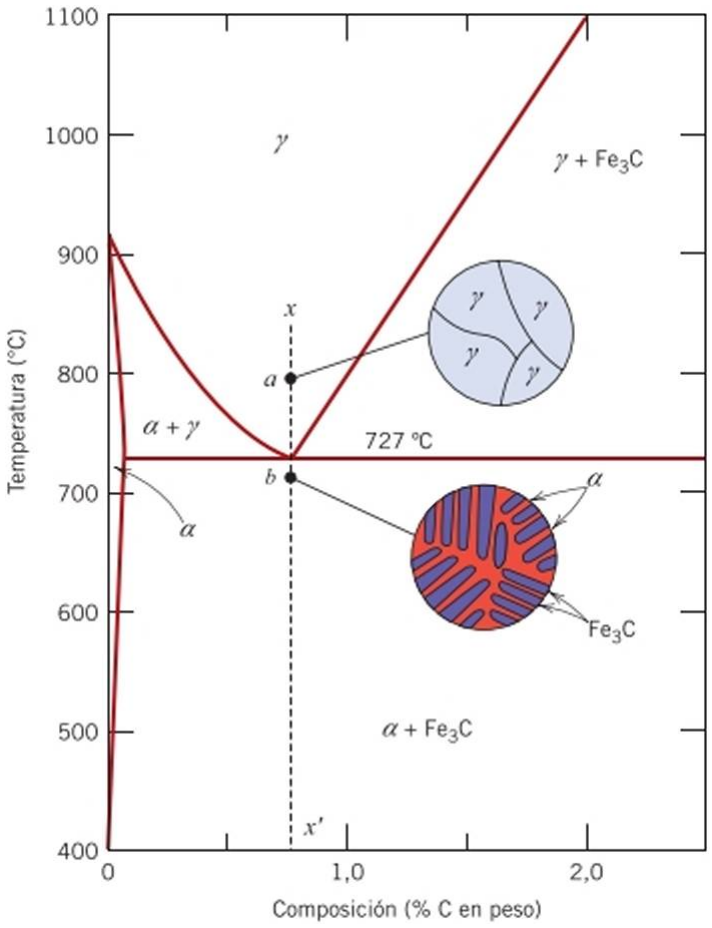



Figura 11.25 Representación esquemática de las microestructuras de un acero al carbono cutectoidc (0,76% C en peso) por encima y por debajo de la temperatura eutectoide.

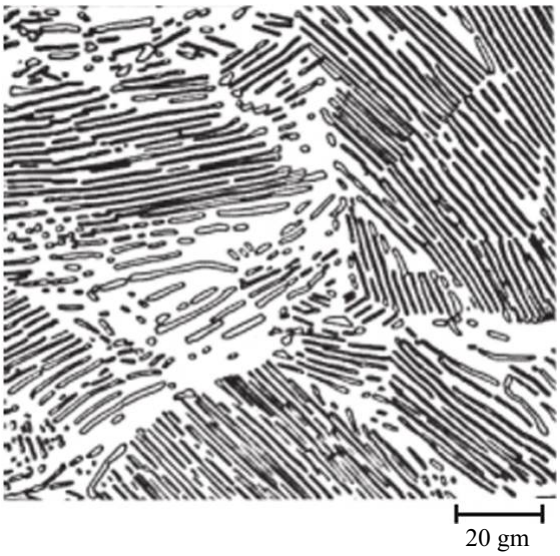



Figura 11.26 Fotomicrografía de un acero eutectoidc mostrando la microestructura de perlita, consistente en láminas alternas de ferrita « (fase clara) y de ccmcntita $Fc_?C$ (láminas más delgadas y oscuras). x470. (De *Metals Handbook,* Vol. 9, 9ª edición. *Metallography and Microstructures,* 1985. Reproducción autorizada por ASM International, Materials Park. OH).

sistema eutèctico de la Sección 11.12. Por ejemplo, el enfriamiento de una composición eutèctica (0,76% C en peso) desde los 800 °C de la región monofásica *y* (punto *a* de la Figura 11.25) equivale a descender por la vertical *xx'.* Inicialmcntc la aleación de composición 0,76% C en peso tiene la microestructura austcnítica indicada en la Figura 11.25. Al enfriar no ocurre ningún cambio hasta alcanzar la temperatura eutectoide (727 °C). En el punto *b,* por debajo de esta temperatura, la austenita se transforma según la Ecuación 11.19.

La microestructura del acero eutectoidc enfriado lentamente a través de la temperatura eutectoidc, consiste en capas o láminas alternas de las dos fases (« y $Fc_3C$) que se forman simultáneamente durante la transformación. En este caso, la relación de los espesores de las dos capas es de 8 a 1. La microestructura esquematizada en el punto *b* de la Figura 11.25 se denomina perlita porque tiene la apariencia de la madreperla al observarse microscópicamente a pocos aumentos. La fotomicrografía de la Figura 11.26 corresponde a la microestructura pcrlítica de un acero eutectoidc. La perlita aparece en granos denominados colonias y, dentro de cada colonia, las capas están orientadas esencialmente en la misma dirección, que varía de una colonia a otra. Las capas delgadas claras son de ferrita y las capas de cementite aparecen como láminas delgadas más oscuras. La mayoría de las capas de ccmcntita son tan delgadas que los límites de fases adyacentes no se distinguen y, a estos aumentos, las capas aparecen oscuras. Mecánicamente una perlita tiene propiedades intermedias entre las de ferrita (blanda y dúctil) y las de cementila (dura y quebradiza).

perlita

La disposición alternada de capas « y $Fe_3C$ se debe a un mecanismo similar al de formación de la estructura eutèctica (Figuras 11.12 y 11.13), porque la composición de la fase de partida (en este caso, austenita, 0,76% C en peso) es diferente a la de las fases generadas (ferrita, 0,002% C y ccmcntita, 6,60% C en peso) y la transformación de fases requiere de una redistribución del carbono por difusión. La Figura 11.27 ilustra los cambios microestructurales que acompañan esta reacción eutectoidc, y la difusión del carbono se indica con flechas. Los átomos de carbono difunden desde las regiones ferríticas (0,022% C en peso) hacia las capas de ccmcntita (6,70% C en peso) y así la perlita crece desde los límites de grano de la austenita anterior a la reacción.

El posterior enfriamiento de la perlita, a partir del punto *b* de la Figura 11.25, produce cambios microestructurales relativamente insignificantes.

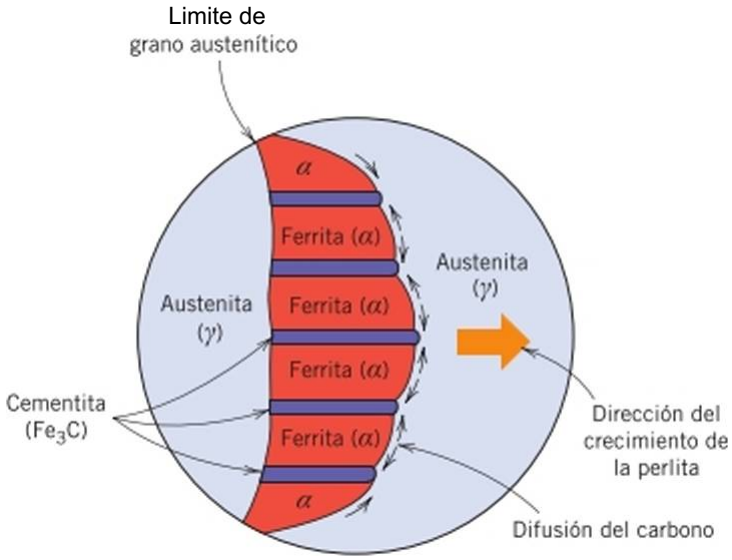



Figura 11.27 Representación esquemática de la formación de perlita a partir de la austcnita. Las direcciones de difusión de los átomos de carbono se indican mediante flechas.

## Aceros hipoeutectoides

Las microestructuras de las aleaciones hierro-carburo de hierro, para composiciones distintas de la eutectoide, son análogas al cuarto caso descrito en la Sección 11.12, e ilustrado en la Figura 11.15, para el sistema eutèctico. Una aleación de composición $C_o$ a la izquierda del eutectoide, entre 0,022% y 0,76% C en peso se denomina acero hipoeutectoide (“menos que eutectoide''). El enfriamiento de una aleación de esta composición

acero hipoeutectoide

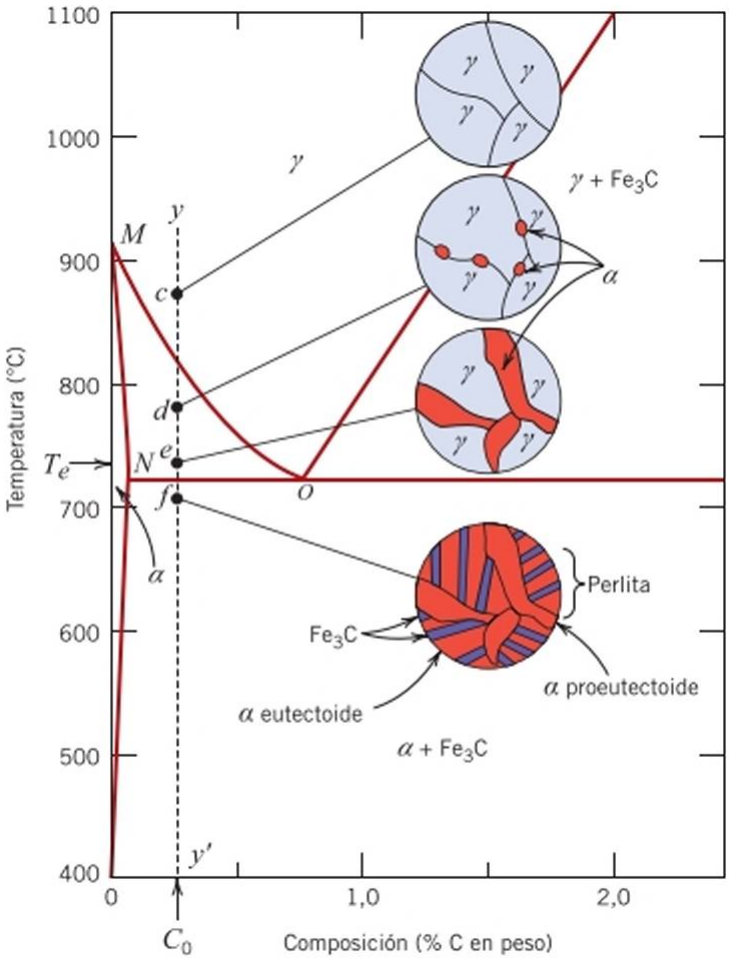
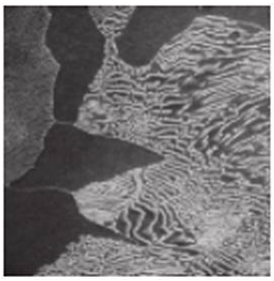



Figura 11.28 Representación esquemática de las microestructuras de un acero hipoeutectoide de composición C<> (por debajo de 0,76% de C en peso), cuando se enfria desde la fase austenitica hasta por debajo de la temperatura eutectoide.



Micrografia electrónica de barrido que muestra la microestructura de un acero que contiene 0,44% C en peso. Las grandes áreas oscuras son ferrila proeutectoide. Las regiones que tienen estructura laminar alterna de capas oscuras y claras son de perlita. Las capas oscuras y claras de la perlita corresponden, respectivamente, a las láminas de ferrila y cementila. *700. (Micrografia cortesía de la Republic Steel Corporation.)

ferrila proeutectoide

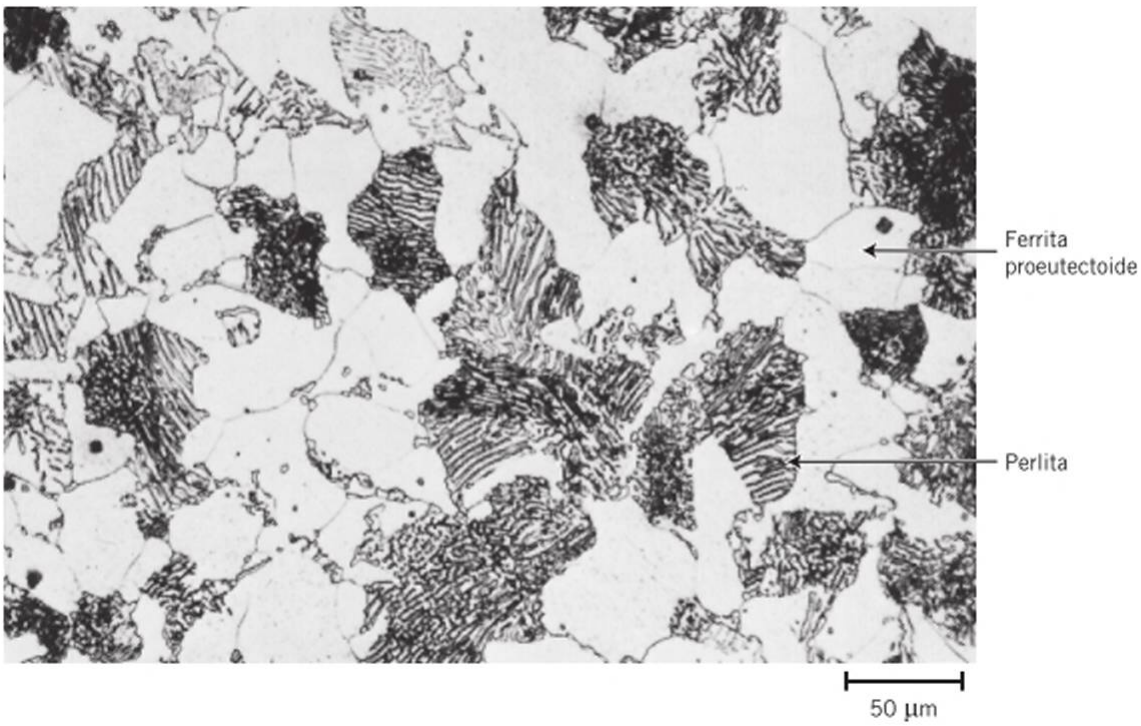
está representado en el descenso a lo largo de la vertical >7′ de la Figura 11.28. Hacia los 875 °C, punto c, la microestructura consta enteramente de granos de fase 7, como está esquematizado en la figura. En el punto *d,* cerca de 775 °C, en la región bifásica *a* + *y,* estas fases coexisten, según indica el esquema microcstructural. La mayoría de las partículas *a* se generan en los límites de grano de la fase 7 original. Las composiciones de las fases « y y se determinan utilizando el segmento de reparto, cuyos extremos coinciden con 0,020 y 0,40% C en peso, respectivamente.

Cuando se enfría un acero a través de la región de fases *a* + y, la composición de la ferrita varía según la línea MV, del límite de fases *a* - *(a* + y), y se enriquece ligeramente en carbono. Al mismo tiempo, la composición de la fase austenita, cambia de modo mucho más drástico, pues la composición frente a la temperatura sigue la linca *MO* del límite de fases (« + y) - y.

Enfriando desde el punto *d* al *e,* muy próximo al eutectoide pero dentro de la región *a* + y, se aprecia un incremento de la fracción de fase *a* en la microestructura. En este punto las composiciones de las fases *a* y y se determinan dibujando el segmento de reparto a la temperatura $T_e$\ la fase *a* contiene 0,022% C en peso mientras que la fase y tiene la composición del eutèctico, 0,76% C en peso.

Al descender la temperatura al punto *f* justo por debajo del eutectoide, toda la fase y presente a la temperatura $T_e$, y con la composición del eutectoide, se transforma en perlita según la reacción de la Ecuación 11.19. La fase *a* existente en el punto *e* prácticamente no cambia al cruzar la temperatura eutectoide y permanece como matriz continua alrededor de las colonias de perlita. La microestructura del punto /'aparece como indica el esquema de la Figura 11.28. De este modo, la ferrita presente en el acero procede del enfriamiento a través de la región *a* + y y de la reacción eutectoide. La ferrita de la perlita se denomina *ferrita eutectoide* y la ferrita formada antes de $T_e$ se denomina ferrita proeutectoide (que significa "anterior al eutectoide"), como se indica en la Figura 11.28. La Figura 11.29 reproduce una fotomicrografía de un acero 0,38% C en peso. Las regiones blancas corresponden a la ferrita proeutectoide. En la perlita, la distancia entre las capas *a* y $Fe_3C$ varía de un grano al otro; a veces la perlita aparece oscura porque la distancia entre capas

Figura 11.29
Fotomicrografia de un acero con 0,38% C en peso, que tiene una microestructura constituida por perlita y ferrita proeutectoide. *635. (Fotomicrografia cortesia de Republic Steel Corporation).



es indistinguible a los aumentos de la fotomicrografía. Es preciso destacar que en esta fotomicrografía hay dos microconstituyentes: ferrita proeutectoide y perlita. Estos microconstituyentes aparecen en todos los aceros hipoeutectoidcs enfriados lentamente desde la temperatura eutectoide.

La cantidad relativa de *a* proeutectoide y perlita se determina de modo similar al descrito en la Sección 11.12 para los microconstituyentes primario y eutectoide. Se traza el segmento de reparto desde el límite de fases *a* - (« + $Fe_3C$) (0,022% C en peso) hasta la composición del eutectoide (0,76% C en peso) y se aplica la regla de las fases. Por ejemplo, al considerar la composición C'$_o$ de la Figura 11.30, la fracción de perlita $W_p$ se determina según

$$W_p = \frac{T}{T + u}$$

Expresión de la regla de la palanca para calcular la fracción de masa de perlita (composición C′$_o$, Figura 11.30)

$$\text{CJ - 0,022 C¿ - 0,022} \quad \text{0,76 - 0,022 "} \qquad \text{0,74} \tag{11.20}$$

La fracción de ferrila proeutectoide, se calcula como

$$W_a = \frac{T + u}{T}$$

Expresión de la regla de la palanca para calcular la fracción de masa de ferrila proeutectoide

$$\text{0,76 - C′}_o \text{ 0,76 - Có} \quad \text{0,76 - 0,022 ”} \qquad \text{0,74} \tag{11.21}$$

Las fracciones de ferrila total (eutectoide y proeutectoide) y de cementila se determinan trazando el segmento de reparto en la región de fases *a* + $Fe_3C$, desde 0,022 a 6,70% C en peso, y aplicando la regla de la palanca.

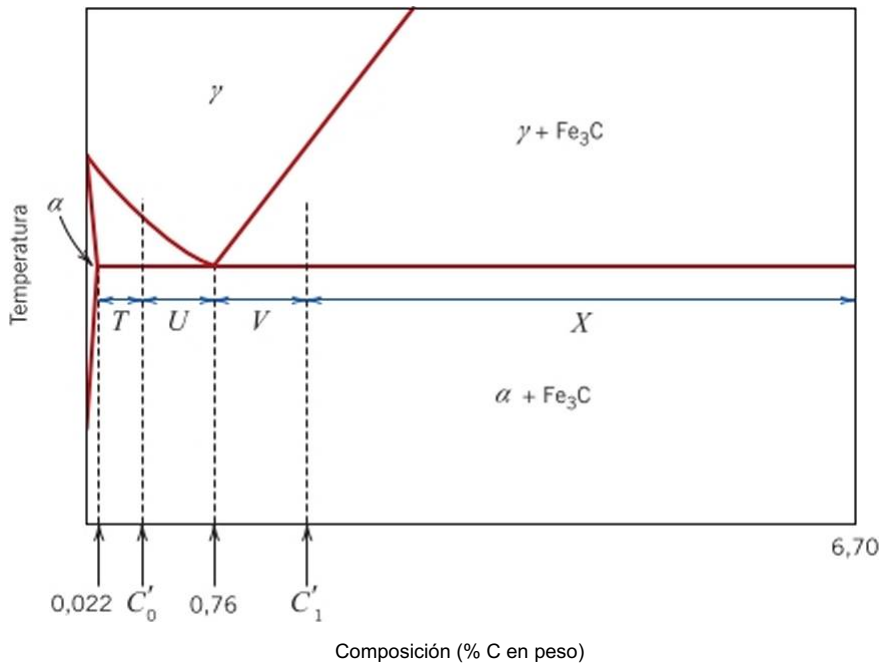



Figura 11.30 Parte del diagrama de fases Fe-$Fe_3C$ utilizado para calcular las cantidades relativas de microconstituyentes pcrl¡tico y proeutectoide para composiciones hipoeutectoide (C′o) e hipereutectoide (C′!).

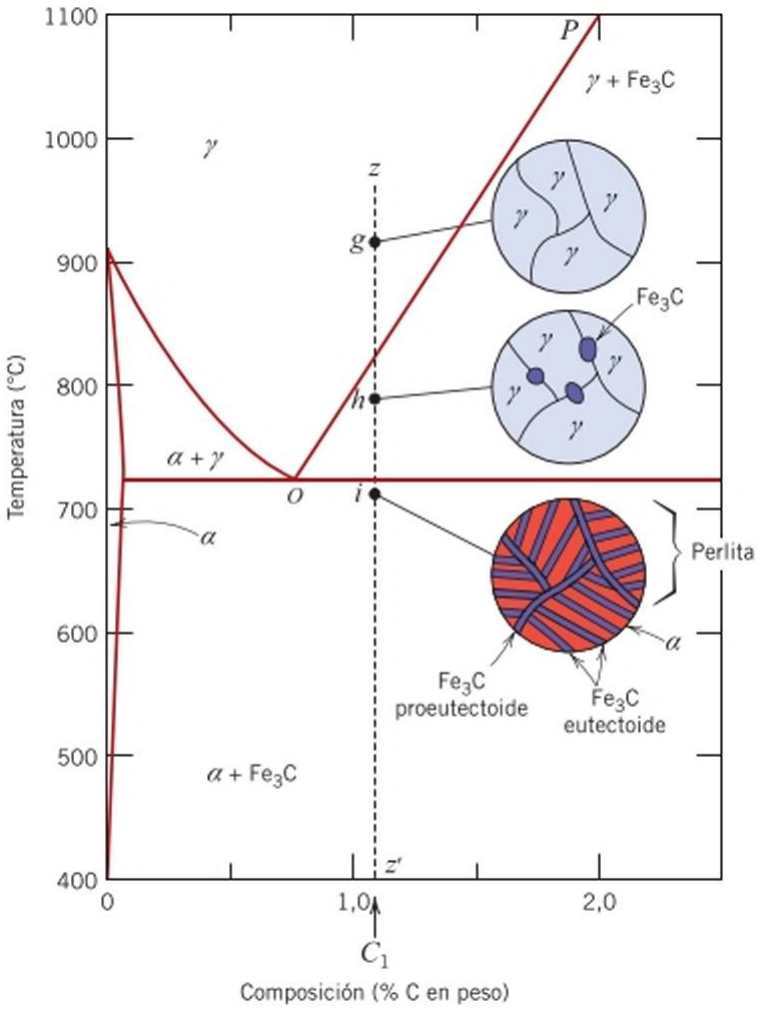



Figura 11.31 Representación esquemática de las microestructuras de una aleación hierro-carbono hipereutectoide, de composición C! (cuyo contenido en carbono está comprendido entre el 0,76% y el 2,14% en peso), enfriado desde la región austenítica hasta por debajo de la temperatura eutectoide.

## Aceros hipereutectoides

acero hipereutectoide

El enfriamiento de aceros al carbono de composición comprendida entre 0,76% y 2,14% C en peso, desde el campo y, origina transformaciones y microestructuras análogas que dan como resultado aceros hipereutectoides. El acero de composición C! de la Figura 11.31 se enfría descendiendo por la vertical zz[f]. En el punto *g* sólo aparecen granos de fase *y* y composición C!. Al enfriar a lo largo del campo de fase *y* + $Fe_3C$ la fase cementita va creciendo en los límites iniciales de grano y, como indica el punto *d* de la Figura 11.28. Esta cementita se denomina cementita proeutectoide, porque se forma antes de la reacción eutectoide. La composición de la austenita permanece constante (6,70% C) al variar la temperatura. Sin embargo, la composición de la austenita se desplaza a lo largo de la línea *PO* antes del eutèctico. Al descender por debajo de la temperatura eutèctica, toda la austenita remanente de composición eutectoide se transforma en peri ita. De este modo, la microestructura resultante consiste en perlita y cementita procutcctoide como microconstituycntcs (Figura 11.31). En la fotomicrografia de un acero de 1,4% C cn peso (Figura 11.32) se observa que la cementita aparece con una tonalidad clara. Dado que, en este caso, tiene una apariencia similar a la feruta proeutectoide (Figura 11.29), a veces es difícil distinguir la microestructura de los aceros hipo e hipereutectoides.

cementila procutcctoide

En los aceros hipereutectoides, las cantidades relativas de los microconstituycntcs perlita y $Fe_3C$ procutcctoide se calculan de modo análogo al caso del acero hipocutectoide: se traza el segmento de reparto entre 0,76% y 6,70% C en peso. En un acero de composición

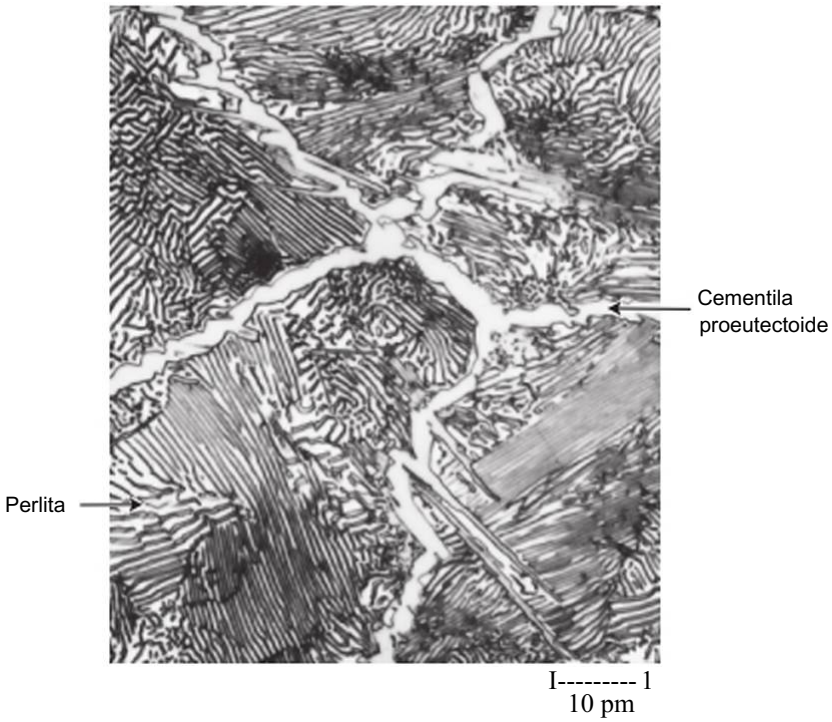



Figura 11.32 Fotomicrografia de un acero con 1.4% C en peso, con microestructura formada por cementila proeutectoidc bianca, reticulada alrededor de las colonias de pcrlita. x 1000. (Copyright 1971 por United States Steel Corporation).

*C'i* (Figura 10.30), las fracciones de perlita $W^z$, y de cementita proeutectoide $B^z_{Fc'c}$ se determinan mediante la expresión de la regla de la palanca:

$$\frac{X}{V + X} = \frac{6{,}70 - c!}{6{,}70 - - 0{,}76} = \frac{6{,}70 - C;}{5{,}94} \qquad (11.22)$$

y

$$\frac{V}{Fe.,C' JZ_{+} A'} = \frac{C', 0{,}76}{6{,}70 - 0{,}76\ ‘} = \frac{Cí - 0{,}76}{5{,}94} \qquad (11.23)$$

*Autoevaluación 11.9* Explicar brevemente por qué una fase proeutectoide (ferrila o cementita) se forma a lo largo de los límites de grano de la austenita. *Sugerencia·,* consultar la Sección 6.8.

(Respuesta en www.reverte.com/microsites/callister2e).

## PROBLEMA RESUELTO 11.4

### Determinación de las cantidades relativas de los microconstituyentes ferrita, cementita y perlita

Determinar, para un acero de composición 99,65% Fe y 0,35% C en peso, a temperatura muy próxima e inferior al eutectoide,

(a) Las fracciones de las fases ferrita y cementita.

(b) Las fracciones de ferrita proeutectoide y perlita.

(c) La fracción de ferrita eutectoide.

*Solución*

**(a)** Se traza un segmento de reparto a través del campo a + $Fe_3C$ y se aplica la regla de la palanca. De este modo $C'_o$ es 0,35% C, y

$$\frac{6.7^{o} - {}^{o}.35}{6,70 - 0,022} = 0,95$$

y

$$= \frac{0,35 - 0,022}{6.70 \quad 0.022} = {}^{o,o}5$$

**(b)** Las fracciones de ferrita proeutectoide y perlita se determinan mediante la regla de la palanca y el segmento de reparto extendido sólo hasta la composición eutectoide (Ecuaciones 11.20 y 11.21):

$$\frac{0,35 - 0.022}{0,76 - 0,022} = 0,44$$

$$\frac{0,76 - 0,35}{0,76 - 0,022} = 0,56$$

**(c)** La ferrita total es la suma de la procutcctoidc y la eutectoide (en la peri ita). Por tanto, la suma de estas dos fracciones de ferrita equivale a la ferrita total.

$$= \text{MZ}$$

donde $W_{tw}$ representa la fracción de ferrita eutectoide. Los valores $W_a$ y se han determinado en los apartados (a) y (b) y son 0,95 y 0,56 respectivamente. Por tanto,

$$= 0,95\ 0,39 = 0,56$$

## Enfriamiento de no equilibrio

En la discusión de la evolución de las microestructuras de las aleaciones hierro-carbono se supone que a lo largo del enfriamiento se mantienen continuamente las condiciones del equilibrio metaestable;' y que se dispone de tiempo suficiente, a cada temperatura, para alcanzar el ajuste composicional de las fases y el ajuste en cuanto a las cantidades relativas previstas por el diagrama de fases Fe-$Fe_3C$. En la mayoría de las situaciones, estas velocidades son tan lentas como impracticables e innecesarias. En efecto, en muchas ocasiones se prefieren las condiciones de no equilibrio. La importancia práctica de los efectos del no equilibrio radica en que: (1) en los límites de fases ocurren otros cambios de fase o transformaciones que no son los previstos en los diagramas de fases y (2) la existencia a temperatura ambiente de fases en no equilibrio, que no aparecen en el diagrama de fases. Ambos temas se discuten en el Capítulo 12.

'En esta discusión se utiliza el término *equilibrio metaestable* porque $Fe_3C$ sólo es un compuesto metaestable.

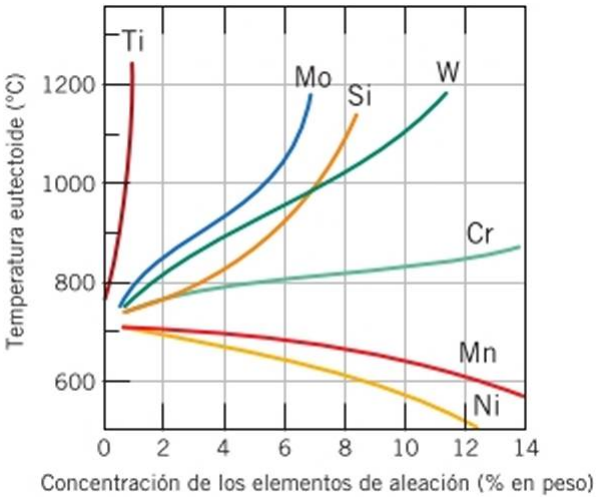



Figura 11.33 Efecto de la concentración de varios elementos aleantes del acero sobre la temperatura eutectoide. (De Edgar C. Bain, *Fumions of the Alloying Elements in Steel,* 1939. Reproducción autorizada por ASM International, Materials Park, OH).

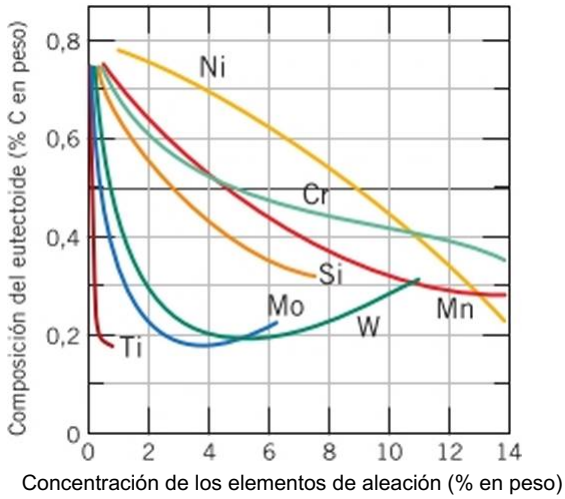



Figura 11.34 Efecto de la concentración de varios elementos aleantes del acero sobre la composición (% en peso) del eutectoide. (De Edgar C. Bain, *Functions of the Alloying Elements in* Steel, 1939. Reproducción autorizada por ASM International, Materials Park, OH).

## 11.20 INFLUENCIA DE OTROS ELEMENTOS DE ALEACIÓN

La adición de otros elementos aleantes (Cr, Ni, Ti, etc.) cambia drásticamente el diagrama de fases binario hierro-carburo de hierro de la Figura 11.23. La magnitud de las alteraciones de los límites de fases y la forma de los campos de fases, depende del elemento de aleación y de su concentración. Uno de estos cambios importantes es el desplazamiento de la posición del eutectoide con respecto a la temperatura y a la concentración de carbono. Las Figuras 11.33 y 11.34 ilustran los efectos de la modificación de la temperatura y de la composición (% C en peso) en función de la concentración de varios elementos de aleación. Estos elementos no sólo modifican la temperatura de la reacción eutectoide, sino también las fracciones relativas de perlita y fase procutcctoide. Los aceros normalmente se alean para aumentar su resistencia a la corrosión o para modificar sus propiedades por tratamiento térmico (véase Sección 17.6).

## RESUMEN

**Introducción**

- Los diagramas de fases constituyen un medio conveniente y conciso para representar las fases más estables de una aleación.

**Fases**

- Una *fase* es una parte de un cuerpo de materia en que las propiedades físicas y químicas son homogéneas.

**Microestructura**

- Tres características microcstructurales que son importantes para aleaciones multifase son:
  - El número de fases presente
  - La proporción relativa de fases
  - La distribución de las fases
- Tres factores que influyen en la microestructura de una aleación:
  - Los elementos aleantes presentes
  - Las concentraciones de estos elementos aleantes
  - El tratamiento térmico de la aleación

**Equilibrio de fases**

- Un sistema en equilibrio es el estado más estable; esto significa que las características del sistema no cambian con el tiempo. Termodinàmicamente, un sistema está en equilibrio si la energía libre es mínima en condiciones específicas de temperatura, presión y composición.
- Los sistemas mctacstablcs son de no equilibrio y pueden persistir indefinidamente experimentando sólo cambios imperceptibles a lo largo del tiempo.

**Diagramas de fases de unitarios**

- En los diagramas de fases unitarios se representa gráficamente el logaritmo de la presión frente a la temperatura y, en estos diagramas, se encuentran regiones de fases sólida, líquida y gaseosa.

**Diagramas de fases binarios**

- Para sistemas binarios, la temperatura y la composición son variables, mientras que la presión exterior se mantiene constante. En estas gráficas temperatura-composición se definen áreas, o regiones de fases, dentro de cada una de las cuales existen una o dos fases.

**Sistemas binarios isomorfos**

- Los diagramas isomorfos son los que presentan solubilidad total en estado sólido. El sistema cobre-níquel (Figura 11.3«) muestra este comportamiento.

**Interpretación de diagramas de fases**

- En una aleación de composición determinada y a una temperatura conocida, en condiciones de equilibrio, se determinan:
  - Las fases presentes, a partir de la localización del punto de temperatura-composición en el diagrama de fases.
  - Las composiciones, mediante un segmento de reparto horizontal para el punto localizado en el diagrama.
  - Las fracciones músicas de fases, que se calculan mediante la regla de la palanca [que utiliza longitudes de segmentos de reparto (Ecuaciones 11.1 y 11.2), en las regiones de dos fases].

**Sistemas binarios eutécticos**

- En una reacción eutèctica, como ocurre en algunos sistemas de aleaciones, una fase líquida se transforma isotérmicamente en dos fases sólidas distintas al enfriar (p. ej., *L —* a + fi)*. Una reacción de este tipo aparece en los diagramas de cobre-plata y plomo-estaño (Figuras 11.6 y 11.7, respectivamente).
- El límite de solubilidad a algunas temperaturas corresponde a las concentraciones máximas de un componente en solución para una fase especifica. En un sistema eutèctico binario, los límites de solubilidad se encuentran a lo largo de las líneas de solidus y liquidus.

**Desarrollo de microestructuras en aleaciones eutécticas**

- La solidificación de una aleación (líquida) de composición eutèctica, origina una microcstructura constituida por capas de dos fases sólidas alternadas.
- Una fase primaria (o procutéctica) y la estructura en capas del eutèctico son los productos de la solidificación para toda composición distinta de la del eutèctico, a lo largo de la línea correspondiente a la isoterma del eutèctico.
- Las fracciones de masa de la fase primaria y del microconstituyente eutèctico se calculan utilizando la regla de la palanca con un segmento de reparto extendido hasta la composición eutèctica (Ecuaciones 11.10 y 11.11).

**Diagramas de equilibrio con fases o compuestos intermedios**

- Existen diagramas de equilibrio más complejos, en los que pueden haber fases/soluciones sólidas/compuestos no sólo en los extremos de la línea de la composición (horizontal). Éstos incluyen soluciones sólidas y compuestos intermetálicos.
- Además de la eutèctica, hay otras reacciones que implican tres fases creando un punto invariante en el diagrama de equilibrio.
  - En una reacción eutettoide, por enfriamiento, una fase sólida se transforma en otras dos fases sólidas («—♦/? + y),
  - En una reacción peritéctica, por enfriamiento, un líquido y una fase sólida se transforman en otra fase sólida (¿ + « —> *p)*.

- Una transformación de fase es congruente si no hay cambio de composición en las fases implicadas.

Regla de las fases de Gibbs

- La regla de la fases de Gibbs es una expresión simple (Ecuación 11.16 en la forma más generalizada) que relaciona el número de fases presentes en un sistema en equilibrio con el número de grados de libertad, el número de componentes y el número de variables no composicionales.

Diagrama de fases hierro-carburo de hierro (Fe-$Fe_3C$)

- En el diagrama de fases hierro-carburo de hierro (Figura 11.23) se encuentran fases importantes como la ferrita *a* (BCC), austenita *y* (FCC) y el compuesto intermetálico carburo de hierro (o cementita, $Fe_3C$).
- En función de la composición, las aleaciones férricas se clasifican en
  Hierros (<0,008% C en peso)
  Aceros (0,008 a 2,14% C en peso)
  Fundiciones (>2,14% C en peso)

Desarrollo de microestructuras de aleaciones hierro-carbono

- El desarrollo de microestructuras en numerosas aleaciones hierro-carbono y aceros depende de la reacción eutectoide en la que la fase austenita, de composición 0,76% C en peso, se transforma isotérmicamente (a 727 °C) en ferrita *a* (0,002% C en peso) y cementita (}'—>« + $Fe_3C$).
- La microcstructura de un acero eutectoide es la perlita, microconstituycntc formado por capas alternas de ferrita y cementita.
- La microcstructura de un acero con un contenido en carbono inferior al eutectoide (hipoeutectoide) está formada por fase ferrita procutectoide además de perlita.
- La microcstructura de un acero con un contenido en carbono superior al eutectoide (hipcrcutcctoide) está formada por perlita y cementita procutectoide.
- Las fracciones de masa de las fases proeutectoides (ferrita o cementita) y perlita se calculan con la regla de la palanca y el segmento de reparto extendido hasta la composición eutectoide (0,76% C en peso), según las Ecuaciones 11.20 y 11.21 para aceros hipoeutécticos y las Ecuaciones 11.23 y 11.23 para aceros hipcreutcctoidcs.

## Términos y conceptos importantes

Acero hipereutectoide
Acero hipoeutectoide
Austenita
Cementita
Cementita procutectoide
Componente
Compuesto intermetálico
Diagrama de fases
Energía libre
Equilibrio
Equilibrio de fases
Estructura eutèctica
Fase
Fase eutèctica
Fase primaria
Ferrita
Ferrita procutectoide
Isomorfo
Límite de solubilidad
Línea liquidus
Línea solidus
Línea solvus
Mctaestablc
Microconstituyente
Perlita
Reacción eutéctica
Reacción eutectoide
Reacción peritéctica
Regla de la palanca
Regla de las fases de Gibbs
Segmento de reparto
Sistema
Solución sólida intermedia
Solución sólida terminal
Transformación congruente

## REFERENCIAS

*Handbook,* Vol. 3. *Alloy Phase Diagrams,* ASM International. Materials Park, OH. 1992.

*ASM Handbook.* Vol. 9, *Metallography and Microstructures,* ASM International, Materials Park. OH. 2004.

Campbell, F. C., *Phase Diagrams: Understanding the Basics,* ASM International, Materials Park. OH. 2012.

Massalski, T. B.. 11. Okamoto, P. R. Subramanian y L. Kacprzak (Editors), *Binary Phase Diagrams,* 2nd edition, ASM International. Materials Park. OH, 1990. Three volumes. Also on CD-ROM with updates.

Okamoto. H., *Desk Handbook: Phase Diagrams for Binary Alloys.* 2nd edition. ASM International. Materials Park. OH, 2010.

Villars, P.. A. Prince y H. Okamoto (Editors), *Handbook of Ternary Alloy Phase Diagrams.* ASM International, Materials Park, OH. 1995. Ten volumes. Also on CD-ROM.

## CUESTIONES Y PROBLEMAS

### *Límite de solubilidad*

**11.1** Considerar el diagrama de fases agua-azúcar de la Figura 11.1.

**(a)** ¿Cuánto azúcar se disuelve en 1500 g de agua a 90 °C (363 K)?

**(b)** Si la solución líquida saturada del apartado (a) se enfría hasta los 20 °C (273 K), parte del azúcar precipita. ¿Que composición (% azúcar en peso) tendrá la solución líquida saturada a 20 °C?

**(c)** ¿Que cantidad de azúcar habrá precipitado tras el enfriamiento a 20 °C?

**11.2** A 500 °C (773 K), ¿cuál es la máxima solubilidad (a) del Cu en Ag? (b) ¿Y de Ag en Cu?

### *Microestructura*

**11.3** Citar tres variables que determinan la microestructura de una aleación.

### *Equilibrio de fases*

**11.4** ¿Que condiciones termodinámicas reúne un estado de equilibrio?

### *Diagramas de equilibrio unitarios*

**11.5** Una muestra de hielo está a -10 °C y a 101,3 kPa de presión. Utilizando el diagrama de fases del $H_2O$ de la Figura 11.2, determinar la presión a la que la muestra experimentará (a) fusión y **(b)** sublimación.

**11.6** A una presión de 1 kPa, determinar **(a)** la temperatura de fusión del hielo y (b) la temperatura de ebullición del agua.

### *Sistemas isomorfos binarios*

11.7 Dadas las temperaturas de solidus y liquidus del sistema germanio-silicio, construir el diagrama de fases de este sistema y citar cada fase.

| Composición (% Si en peso) | Temperatura solidus (°C) | Temperatura solidus ( K) | Temperatura liquidus (°C) | Temperatura liquidus ( K) |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 938 | 1211 | 938 | 1211 |
| 10 | 1005 | 1278 | 1147 | 1420 |
| 20 | 1065 | 1338 | 1226 | 1499 |
| 30 | 1123 | 1396 | 1278 | 1551 |
| 40 | 1178 | 1451 | 1315 | 1588 |
| 50 | 1232 | 1505 | 1346 | 1619 |
| 60 | 1282 | 1555 | 1367 | 1640 |
| 70 | 1326 | 1599 | 1385 | 1658 |
| 80 | 1359 | 1632 | 1397 | 1670 |
| 90 | 1390 | 1663 | 1408 | 1681 |
| 100 | 1414 | 1687 | 1414 | 1687 |

### *Interpretación de los diagramas de fases*

**11.8** Indicar las fases presentes y sus composiciones (% en peso) para las siguientes aleaciones:

(a) 90% Zn-10% Cu en peso a 400 °C (673 K)

**(b)** 75% Sn-25% Pb en peso a 175 °C (448 K)

(c) 55% Ag-45% Cu en peso a 900 °C (1173 K)

**(d)** 30% Pb-70% Mg en peso a 425 °C (698 K)

(e) 2,12 kg Zn y 1,88 kg Cu a 500 °C (773 K)

**(f)** 37 $lb_m$ Pb y 6,5 $lb_m$ Mg a 400 °C (673 K)

(g) 8,2 mol Ni y 4,3 mol Cu a 1250 °C (1523 K)

**(h)** 4,5 mol Sn y 0,45 mol Pb a 200 °C (473 K)

**11.9** En una aleación cobre-níquel, ¿es posible tener en equilibrio una fase líquida de composición 20% Ni-80% Cu en peso y fase « de composición 37% Ni-63% Cu en peso? En caso afirmativo, ¿a qué temperatura aproximada? En caso negativo, ¿por qué?

**11.10** En una aleación zinc-cobre, ¿es posible tener en equilibrio una fase ***c*** de composición 75% Zn-25% Cu en peso y una fase líquida de composición 90% Zn-10% Cu en peso? En caso afirmativo, ¿a qué temperatura aproximada? En caso negativo, ¿por qué?

**11.11** Una aleación níquel-cobre de composición 75% Ni-25% Cu en peso se calienta lentamente a partir de 1300 °C(1573 K).

**(a)** ¿A qué temperatura empieza a formarse liquido?

**(b)** ¿Cuál es la composición de esta fase líquida?

**(c)** ¿A qué temperatura funde completamente la aleación?

**(d)** Antes de que se complete la solidificación, ¿cuál es la composición del último resto sólido?

**11.12** Una aleación de 50% Pb-50% Mg en peso se enfría lentamente desde 700 °C (973 K) hasta 400 °C (673 K).

**(a)** ¿A qué temperatura empieza a solidificar?

**(b)** ¿Cuál es la composición de esta fase sólida?

**(c)** ¿A qué temperatura solidifica completamente la aleación?

**(d)** Antes de que se complete la fusión, ¿cuál es la composición del último resto sólido?

**11.13** En una aleación de composición 74% Zn-26% Cu en peso, citar las fases presentes y su composición a las temperaturas siguientes: 850 °C, 750 °C, 680 °C, 600 °C y 500 °C.

**11.14** Determinar las cantidades relativas (fracciones de masa) de las fases presentes en las aleaciones y temperaturas del Problema 11.8.

**11.15** Una muestra de 1,5 kg de una aleación 90% Pb-10% Sn en peso se calienta a 250 °C (523 K), temperatura a la que sólo existe una solución sólida de fase a (Figura 11.7). La aleación se debe fundir de modo que el 50% de la aleación sea líquida y el otro 50% permanezca como fase ***a*** sólida. Esto se consigue calentando la aleación o modificando la composición al permanecer constante la temperatura.

**(a)** ¿A qué temperatura se debe calentar la probeta?

**(b)** ¿Cuánto estaño se debe añadir a los 1,5 kg de muestra a 250 °C para conseguir este estado?

**11.16** Se tienen 5,5 kg de una aleación magnesio-plomo que consiste en una fase de solución sólida « de composición algo inferior al límite de solubilidad a 200 °C (473 K).

**(a)** ¿Cuál es la masa de plomo de la aleación?

**(b)** Al calentar la aleación a 350 °C (623 K), ¿cuánto plomo se disuelve en la fase ***a*** sin exceder el límite de solubilidad?

**11.17** Una aleación de 90% Ag-10% Cu en peso se calienta a una temperatura hasta dentro de la región de fases ***(i*** + líquido. Si la composición de la fase líquida es 85% Ag en peso, determinar:

**(a)** Temperatura de la aleación
**(b)** Composición de la fase /7
**(c)** Las fracciones músicas de ambas fases

**11.18** Una aleación de 25% Sn-75% Pb en peso se calienta a una temperatura hasta dentro de la región de fases ***a*** + líquido. Si la fracción de masa de cada fase es 0,5, estimar:

**(a)** Temperatura de la aleación
**(b)** Composición de cada fase

**11.19** En las aleaciones de dos hipotéticos metales A y B existe una fase a, rica en A, y una fase /?, rica en B. A partir de las fracciones de masas de dos aleaciones diferentes que se indican en la tabla siguiente, determinar la composición de los límites de fase (o límite de solubilidad) de las fases a y a esta temperatura.

| Composición de la aleación | Fracción de fase *a* | Fracción de fase ¡*i* |
|---|---|---|
| 60% A-40% B en peso | 0,57 | 0,43 |
| 30% A-70% B en peso | 0,14 | 0,86 |

**11.20** Una hipotética aleación A-B de composición 55% B-45% A en peso está a una temperatura a la cual las fracciones de masa para las fases *a* y *p* valen 0,5. Si la composición de la fase *p* es de 90% B-10% A en peso, ¿cuál es la composición de la fase «?

**11.21** ¿Es posible tener una aleación cobre-plata de composición 50% Ag-50% Cu en peso que, en equilibrio, conste de fase *a* y // con fracciones de masa de $W_a$ = 0,60 y *Wp* = 0,40, respectivamente? En caso afirmativo, ¿cuál es la temperatura aproximada de esta aleación? En caso negativo explicar el porque.

**11.22** A partir de 11,20 kg de una aleación magnesio-plomo de composición 30% Pb-70% Mg en peso, ¿es posible tener 7,39 kg de fase *a* en equilibrio con 3,81 kg de fase $Mg_2Pb$? En caso afirmativo, ¿cuál es la temperatura de la aleación? En caso negativo explicar el porque.

**11.23** Deducir las Ecuaciones 11.6a y 11.7a que se pueden usar para convertir la fracción de masa a fracción de volumen y viceversa.

**11.24** Determinar las cantidades relativas de las fases (en términos de fracción de volumen) para las aleaciones y temperaturas indicadas en el Problema 11.8a. b y c. La tabla siguiente recoge las densidades aproximadas de varios metales a las temperaturas de aleación:

| Metal | Temperatura (°C) | Temperatura (K) | Densidad (g/cm') |
|---|---|---|---|
| Ag | 900 | 1173 | 9,97 |
| Cu | 400 | 673 | 8,77 |
| Cu | 900 | 1173 | 8,56 |
| Pb | 175 | 448 | 11,20 |
| Sn | 175 | 448 | 7,22 |
| Zn | 400 | 673 | 6,83 |

## *Desarrollo de microestructuras en aleaciones isomorfas*

**11.25** **(a)** Describir brevemente el fenómeno de segregación y por qué ocurre.

**(b)** Indicar una consecuencia negativa de la segregación.

## *Propiedades mecánicas de aleaciones isomorfas*

**11.26** Se intenta fabricar una aleación cobre-níquel, no trabajada en frío, con una resistencia a tracción mínima de 350 MPa y una ductilidad inferior a 48 %A. ¿Es posible? En caso afirmativo, ¿cuál ha de ser la composición? En caso negativo, ¿por qué?

## *Sistema eutèctico binario*

11.27 Se templa rápidamente, con el fin de mantener la microestructura, una aleación 45% Pb-55% Mg en peso desde temperatura elevada hasta temperatura ambiente, de modo que se mantenga la microestructura correspondiente a temperatura elevada. Esta microestructura consiste en fase *a* y $Mg_2Pb$ con fracciones de masa de 0,65 y 0,35, respectivamente. Determinar la temperatura aproximada desde la que se ha templado.

## *Desarrollo de microestructuras en aleaciones eutécticas*

**11.28** Explicar brevemente, por qué una aleación de composición eutèctica, cuando solidifica, forma una microestructura consistente en capas alternas de dos fases.

**11.29** ¿Cuál es la diferencia entre una fase y un microconstituyente?

**11.30** ¿Es posible conseguir, a 775 °C (1048 K), una aleación cobre-plata cuyas fracciones de masa *p* primaria y /7 total sean 0,68 y 0,925 respectivamente? ¿Por qué sí o por qué no?

**11.31** A partir de 6,70 kg de una aleación magnesio-plomo, ¿es posible tener 4,23 kg de « primaria y 6.00 kg de « total a 460 °C (733 K)? ¿Por qué sí o por qué no?

**11.32** Dada una aleación cobre-plata de composición 30% Ag y 70% Cu en peso, hacer lo siguiente:

**(a)** Determinar las fracciones de masa de las fases *a* y *p*.

**(b)** Determinar las fracciones de masa de las fases *a* primaria y microconstituyente eutectico.

**(c)** Determinar la fracción de masa de *a* eutèctico.

**11.33** La microestructura de una aleación plomo-estaño a 180 °C (453 K) consta de *p* primaria y estructura eutèctica. Si las fracciones de masa de estos dos microconstituyentes son 0,55 y 0,43 respectivamente, determinar la composición de la aleación.

**11.34** Considerar un hipotético diagrama de fases para los metales A y B, similar al del sistema

estaño-plomo de la Figura 11.7. Suponer que ( 1 ) las fases *ay P* existen en los extremos A y B, respectivamente, del diagrama; (2) la composición del eutèctico es 47% B-53% A en peso y (3) la composición en peso de la fase *p* a la temperatura eutectica es 92,6% B-7,4% A en peso. Determinar la composición de la aleación cuyas fracciones de masas « primaria y *a* total son 0,356 y 0,693 respectivamente.

**11.35** Identificar las microestructuras, indicando la composición aproximada de las fases presentes, que se obtienen al enfriar lentamente una aleación de 85% Pb-15% Mg en peso, a las siguientes temperaturas: 600 °C (873 K), 500 °C (773 K), 270 °C (543 K) y 200 °C (473).

**11.36** identificar las microestructuras, indicando la composición aproximada de las fases presentes, que se obtienen al enfriar lentamente una aleación de 68% Zn-32% Cu en peso, a las siguientes temperaturas: 1000 °C (1273 K), 760 °C (1033 K), 600 °C (1873 K) y 400 °C (673 K).

11.37 Identificar las microestructuras, indicando la composición aproximada de las fases presentes, que se obtienen al enfriar lentamente una aleación de 30% Zn-70% Cu en peso, a las siguientes temperaturas: 1100 °C (1373 K), 950 °C (1223K), 900 °C (1173 K) y 700 °C (973 K).

**11.38** A partir de las cantidades relativas de microconstituyentes que se muestran en la Figura 11.16, y con el diagrama Pb-Sn de la Figura 11.7, estimar la composición de la aleación y compararla con el valor indicado en la leyenda de la Figura 11.16. Suponer que (I) las fracciones de área de cada fase y microconstituyente en la micrografia equivalen a las fracciones volumétricas; (2) las densidades de las fases *a* y /7 y del eutèctico son 11,2, 7,3 y 8,7 g/cm-\ respectivamente y (3) esta micrografia representa la microestructura de equilibrio a 180 °C (453 K).

**11.39** A temperatura ambiente la resistencia a tracción del plomo puro es de 17,0 MPa y de 14,7 MPa para el estaño puro.

(a) Representar gráficamente, a esta temperatura, la variación de la resistencia a tracción en función de la composición, del plomo puro al estaño puro. (Secciones 11.10 y 11.11 y Ecuación 11.24 del Problema 11.64).

(b) En este mismo gráfico, representar la resistencia a tracción en función de la composición, a 150 °C.

(c) Explicar la forma de estas dos cunas, así como sus diferencias.

## *Diagramas de equilibrio con fases intermedias o compuestos*

**11.40** Entre los elementos A y B existen dos compuestos intermetálicos AB y $AB_2$. Si las composiciones en peso de AB y $AB_2$ son 34,5% A-65,5% B y 20,5% A-79,5% B, respectivamente, y si A es el potasio, identificar el elemento B.

## *Reacciones peritéctica y eutectoide. Transformaciones de fases congruentes*

**11.41** ¿Cuál es la principal diferencia entre una transformación de fases congruente y una incongruente?

**11.42** La Figura 11.35 reproduce el diagrama de fases aluminio-neodimio, con las regiones monofásicas indicadas. Especificar la temperatura y la composición de los puntos en que ocurren transformaciones de fases eutécticas, eutectoi-

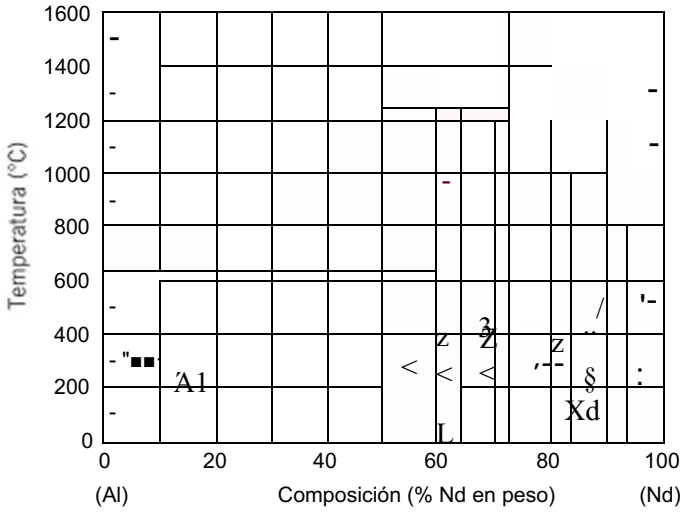



Figura 11.35 Diagrama de fases neodimio-aluminio. (Adaptación de *ASM Handbook,* Vol.3, *Alloy Phase Diagrams,* H. Baker. Editor, 1992. Reproducción autorizada por ASM International, Materials Park, OH).

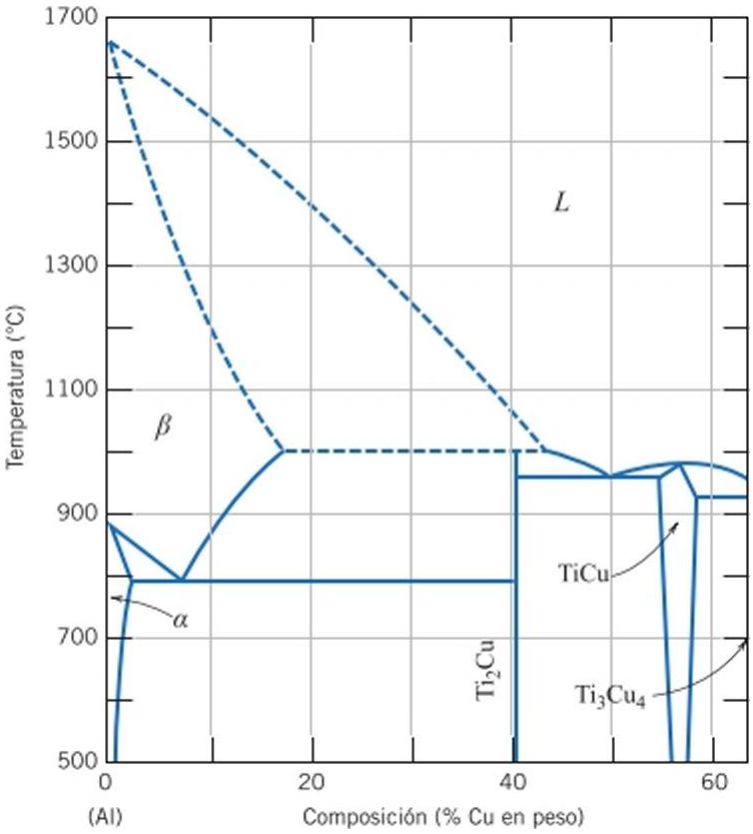



Figura 11.36 Diagrama de fases cobre-titanio. (Adaptación de *Phase Diagrams of Binary Titanium Alloys,* J. L. Murray, Editor, 1987. Reproducción autorizada por ASM International, Materials Park, OH).

des, peritécticas y congruentes. Escribir la reacción que, en cada caso, tiene lugar al enfriar.

**11.43** La Figura 11.36 reproduce el diagrama de fases titanio-cobre, con las regiones monofásicas indicadas. Especificar la temperatura y la composición de los puntos en que ocurren transformaciones de fases cutcctticas, cutcctoidcs, peritécticas y congruentes. Escribir la reacción que, en cada caso, tiene lugar al enfriar.

**11.44** Construir un diagrama de equilibrio hipotético para los metales A y B, a temperaturas comprendidas entre 600 °C y 1000 °C, con la siguiente información:

- El metal A funde a 940 °C.
- La solubilidad de B en A es despreciable a cualquier temperatura.
- El metal B funde a 830 °C.
- La máxima solubilidad de A en B es 12% A en peso, a 700 °C.
- A 600 °C la solubilidad de B en A es de 8% B en peso.
- El cutéctico se localiza a 700 °C y 75% B-25% A en peso.
- Un segundo eutéctico aparece a 730 °C y 60% B-40% A en peso.
- Un tercer eutéctico se observa a 780 °C y 40% B-60% A en peso.
- A 780 °C y 51% B-49% A en peso, hay un punto de fusión congruente.
- A 780 °C y 67% B-33% A en peso, hay un segundo punto de fusión congruente.
- Se forma un compuesto intermetálico AB a 51% B-49% A en peso.
- Se forma un compuesto intermetálico AB a 67% B-33% A en peso.

## *La regla de las fases de Gibbs*

**11.45** La Figura 11.37 muestra el diagrama presión-temperatura del $H_2O$. Aplicar la regla de las fases de Gibbs en los puntos *A, B* y C, especificando el número de grados de libertad en cada punto (el número de variables controlables externamente necesarias para definir el sistema).

## *Diagrama hierro-carburo de hierro (Fe-$Fe_3C$). Desarrollo de microestructuras de aleaciones hierro-carbono*

**11.46** Calcular las fracciones de masa de la ferrita *a* y de la ccmentita en la perlita.

**11.47 (a)** ¿Cuál es la diferencia entre un acero hipocutcctoidc y un acero hipcrcutcctoidc?

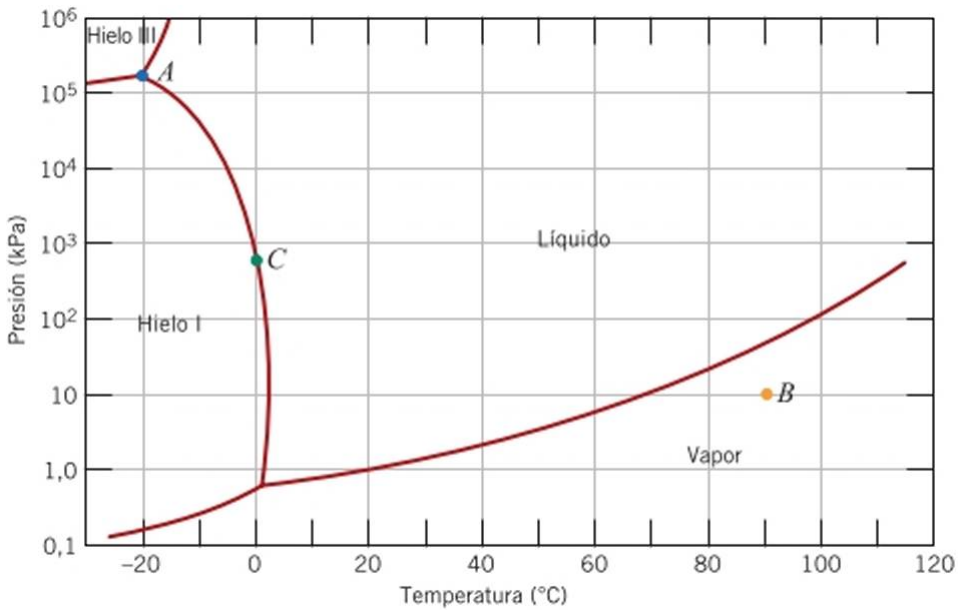



Figura 11.37 Diagrama de fases de logaritmo de la presión frente a la temperatura, para ILO.

**(b)** En un acero hipocutcctoidc hay ferrita procutcctoidc y cutcctoidc. Explicar la diferencia entre ambas. ¿Cuál es el porcentaje de carbono en cada una de ellas?

11.48 ¿Cuál es el porcentaje de carbono de un acero al carbono si la fracción de ferrita es de 0,94?

**11.49** ¿Cuál es la fase procutcctoidc de un acero al carbono cuyas fracciones másicas de ferrita y de cementita son 0,92 y 0,08, respectivamente? ¿Por qué?

**11.50** Enfriar 1,0 kg de austenita, con 1,15% C en peso, hasta temperaturas inferiores a 725 °C (998 K).

**(a)** ¿Cuál es la fase procutcctoidc?

**(b)** ¿Cuántos kilogramos de ferrita y de fase proeutectoide se forman?

**(c)** ¿Cuántos kilogramos de perlita y de fase proeutectoide se forman?

**(d)** Esquematizar c identificar las fases de la microestructura resultante.

**11.51** Enfriar 2,5 kg de austenita, con 0,65% C en peso, hasta temperaturas inferiores a 727 °C (1000 K).

**(a)** ¿Cuál es la fase proeutectoide?

**(b)** ¿Cuántos kilogramos de ferrita y de fase proeutectoide se forman?

**(c)** ¿Cuántos kilogramos de perlita y de fase proeutectoide se forman?

**(d)** Esquematizar e identificar las fases de la microestructura resultante.

**11.52** Calcular las fracciones másicas de perlita y de ferrita proeutectoide que se generan en un acero al carbono con 0,30% C en peso.

**11.53** La microestructura de un acero al carbono consta de perlita y de ferrita proeutectoide. Las fracciones másicas de estos dos constituyentes son 0,280 y 0,720, respectivamente. Determinar la concentración en carbono de esta aleación.

**11.54** Las fracciones másicas de ferrita y de cementita de un acero al carbono son 0,88 y 0,12, respectivamente. Justificar si se trata de un acero hipo o hipcrcutcctoidc.

**11.55** La microestructura de un acero al carbono consta de cementita proeutectoide y de perlita. Las fracciones de masa de estos microconstituyentes son 0,20 y 0,80, respectivamente. Determinar el porcentaje de carbono del acero.

**11.56** Enfriar 2,0 kg de una aleación 99,6% Ec y 0,4% C en peso, hasta una temperatura inmediatamente inferior al eutettoide.

**(a)** ¿Cuántos kilogramos de ferrita procutcctoidc se forman?

**(b)** ¿Cuántos kilogramos de ferrita eutectoide se forman?

**(c)** ¿Cuántos kilogramos de cementita se forman?

**11.57** Calcular la fracción másica máxima de cementita procutcctoidc en un acero hipcrcutcctoidc.

**11.58** ¿Existe un acero con fracción másica de ferrita total y de cementita proeutectoide de 0,850 y 0.045, respectivamente? ¿Por qué sí o por qué no?

**11.59** ¿Existe un acero con fracción másica de ferrita total y de cementita proeutectoide de 0.040 y 0,420, respectivamente? ¿Por qué sí o por qué no?

**11.60** Calcular la fracción másica de ferrita eutectoide en un acero al carbono de 0.45% C en peso.

**11.61** La fracción másica de cementita *eutectoide* en un acero es 0,102. ¿Es posible, con esta información, determinar la composición del acero? ¿Cuál es? Si no es posible, justificarlo.

**11.62** La fracción másica de ferrita *eutectoide* en un acero es 0,84. Con esta información, ¿es posible determinar la composición del acero? ¿Cuál es? Si no es posible, justificarlo.

**11.63** Esquematizar las microcstructuras obtenidas al enfriar lentamente una fundición de 5% C-95% Fe en peso, a las temperaturas siguientes: 1180 °C (1453 K), 1150 °C (1423 K) y 700 °C (973 K). Identificar las fases presentes e indicar su composición aproximada.

**11.64** Generalmente las propiedades de las aleaciones multifase se pueden relacionar con la expresión siguiente:

$$E \text{ (aleación)} = E_a\ V_a + EpVp \quad (11.24)$$

donde $E$ representa una propiedad específica (módulo elástico, dureza, etc.) $y$ $V$ es la fracción de volumen. Los subíndices $a$ y $fi$ se refiere a las fases o microconstituycntcs existentes. Utilizar la relación anterior para determinar la dureza Brinell aproximada de un acero al carbono con 0,20% C en peso. Suponer que las durezas Brinell de la ferrita y de la perlita son 80 y 280, respectivamente, y que las fracciones volumétricas se aproximan a las fracciones másicas.

### *Influencia de otros elementos de aleación*

**11.65** Un acero contiene 97,0% Fe, 2,0% Mo y 1,0% C en peso.

(a) ¿Cuál es la temperatura eutectoide de esta aleación?

**(b)** ¿Cuál es la composición del eutectoide?

**(c)** ¿Cuál es la fase proeutectoide?

Suponer que no se producen cambios en las posiciones de otros límites de fase con la adición de Mo.

**11.66** Un acero aleado contiene 94,0% Fe, 5,0% Ni y 0,1 % C en peso.

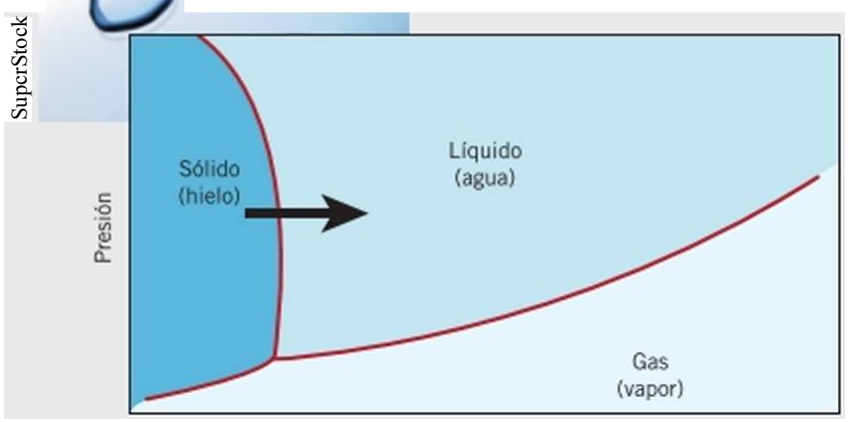
(a) ¿Cuál es la temperatura eutectoide aproximada de esta aleación?

**(b)** ¿Cuál es la fase proeutectoide cuando esta aleación se enfría justo por debajo del eutectoide?

**(c)** Calcular las cantidades relativas de fase proeutectoide y de perlita.

Suponer que no se producen cambios en las posiciones de otros límites de fase con la adición de Ni.

# Capítulo 12 Transformaciones de fase




Sólido
Líquido
Gas
Presión
Temperatura

Charles D. Winters/Photo Researchers, Inc.

Los diagramas de fases presión-temperatura muestran dos diagramas de fases presión-temperatura: para el $K_2O$ (arriba) y $CO_2$ (abajo). Cuando se cruzan los límites de fase se producen transformaciones de fase (curvas rojas) por cambios de temperatura o presión. Por ejemplo, el hielo funde (se transforma en agua líquida) al calentarlo, que significa cruzar el limite de fase sólido-líquido, representado por la flecha en el diagrama de fases del $H_2O$. Análogamente, cruzando el límite de fase sólido-gas del $CO_2$, el hielo seco ($CO_2$ sólido) sublima y se transforma en $CO_2$ gaseoso. De nuevo, esta transformación se indica con una flecha.

## ¿POR QUÉ ESTUDIAR *Transformaciones de fase?*

El desarrollo de un conjunto de características mecánicas deseables en un material a menudo suele ser el resultado de someterlo a un tratamiento térmico. Algunas transformaciones de fase que dependen del tiempo y de la temperatura están convenientemente representadas en diagramas de fase modificados. Es importante conocer la utilización de estos diagramas para diseñar un tratamiento térmico idóneo y conseguir propiedades mecánicas determinadas en aleaciones a temperatura ambiente. Por ejemplo, la resistencia a tracción de un acero eutectoide (0,76% C) varía entre aproximadamente 700 MPa y 2000 MPa, dependiendo del tratamiento térmico empleado.

### Objetivos de aprendizaje

Después de estudiar este capítulo se debería poder hacer lo siguiente:

1. Representar gráficamente la fracción de transformación frente al logaritmo del tiempo para una transformación por solidificación, citando la ecuación que describe este comportamiento.
2. Describir brevemente la microestructura de cada uno de los microconstituyentes que aparecen en los aceros: perlita fina, perlita gruesa, esferoidita, bainita, martensita y martensita revenida.
3. Citar las características mecánicas generales para cada uno de los siguientes microconstituyentes: perlita fina, perlita gruesa, esferoidita, bainita, martensita y martensita revenida. Explicar brevemente estos comportamientos en términos de microestructura (o estructura cristalina).
4. En un determinado diagrama de una transformación isotérmica (o transformación por enfriamiento continuo) de un acero, diseñar un tratamiento térmico para generar una microestructura específica.

## 12.1 INTRODUCCIÓN

Los materiales metálicos son versátiles debido a la gran variedad de propiedades mecánicas (resistencia, dureza, ductilidad, etc.), susceptibles de alteración por diferentes medios. En el Capítulo 9 se han discutido tres mecanismos de endurecimiento (aumento de resistencia): afinamiento del tamaño de grano, solución sólida y endurecimiento por deformación. Las propiedades mecánicas fundamentadas en las características microcstructuralcs se modifican con técnicas adicionales idóneas.

La evolución microestructural de aleaciones mono y bifásicas suele implicar algún tipo de transformación de fase, como la alteración en el número o el carácter de las fases. En la primera parte de este capítulo figura una breve discusión de alguno de los principios fundamentales relacionados con las transformaciones que ocurren en las fases sólidas, Puesto que la mayoría de las transformaciones de fase no transcurren instantáneamente,

velocidad de transformación

se relaciona la dependencia del progreso de la reacción con el tiempo o la velocidad de transformación. Seguidamente se discute el desarrollo de las microestrueturas bifásicas de la aleación hierro-carbono. Se introducen diagramas de fase modificados que permiten la determinación de la microestructura originada por un tratamiento térmico específico. Finalmente se discuten las propiedades mecánicas aportadas por microconstituyentes distintos de la perlita.

# Transformaciones de fases

## 12.2 CONCEPTOS FUNDAMENTALES

transformación de fase

En los tratamientos de los materiales se produce una gran variedad de transformaciones de fases, que representan alguna alteración de la microestructura. Estas transformaciones, para los fines de este libro, se dividen en tres categorías. En un grupo se reúnen las trans-

formaciones por difusión: no cambia ni el número ni la composición de las fases presentes. Son ejemplos la solidificación de un metal puro, las transformaciones alotrópicas y la recristalización y el crecimiento de grano (Secciones 9.12 y 9.13).

En otro tipo de transformaciones por difusión se alteran las composiciones de fases y, a veces, el número. La reacción cutcctoidc, representada por la Ecuación 11.19, pertenece a este tipo y está descrita en la Sección 12.5.

El tercer tipo de transformaciones son adifusionales (sin difusión) y se forma una fase metaestable. La transformación martensítica (Sección 12.5) de algunos aceros es un ejemplo.

## 12.3 CINÉTICA DE TRANSFORMACIONES DE FASE

Normalmente, con las transformaciones de fase se forma al menos una nueva fase que tiene diferentes características físico-químicas o diferente estructura que la fase original. Además, la mayoría de las reacciones en estado sólido no ocurren instantáneamente. Más bien, se empiezan formando numerosas y diminutas partículas de otra(s) fase(s), que crecen hasta completar la transformación. El progreso de una transformación de fase puede desglosarse en

nucleación, crecimiento

dos etapas distintas: nucleación y crecimiento. La nucleación implica la aparición de muy pequeñas partículas o núcleos de la nueva fase (generalmente consiste en pocos centenares de átomos) capaces de crecer. Durante la etapa del crecimiento, los núcleos incrementan su tamaño y desaparecen algunas o todas las fases originales. La transformación es completa si el crecimiento de estas partículas de la nueva fase permite alcanzar la fracción de equilibrio. A continuación se discute el mecanismo de estos dos procesos y cómo se relacionan con las transformaciones en estado sólido

### Nucleación

Hay dos tipos de nucleación: *homogénea* y *heterogénea.* La distinción radica en el lugar donde se realiza. En la nucleación homogénea, el núcleo de la nueva fase se forma uniformemente en toda la fase original. En la nucleación de tipo heterogénea, el núcleo de la nueva fase se forma preferentemente en heterogeneidades, tales como paredes del recipiente, impurezas insolubles, límites de grano, dislocaciones, etc. A continuación, se discute primero la teoría de la nucleación homogénea, debido a que su desarrollo es más sencillo y, seguidamente, la heterogénea.

#### *Nucleación homogénea*

La discusión de la teoría de la nucleación implica un parámetro termodinàmico llamado

energía libre

energía libre (o *energía libre de Gibbs), G.* La energía libre es función de otros dos parámetros termodinámicos, uno de los cuales es la energía interna *(entalpia, H)* y el otro es la medida del desorden de los átomos o moléculas *(entropía, S).* No se discutirán con detalle los principios termodinámicos, pero se aplicarán a los sistemas materiales. Sin embargo, un parámetro importante relativo a las transformaciones de fase es la variación de energía libre AG'; la transformación ocurre espontáneamente sólo cuando AG tiene un valor negativo.

Para simplificar, primero se considera la solidificación de un material puro, suponiendo que el núcleo de la fase sólida que se forma en el interior del líquido adquiere la forma de un agregado de átomos con una disposición de empaquetamiento similar a la de la fase sólida. Además se supone que cada núcleo es esférico de radio r, como se ha esquematizado en la Figura 12.1.

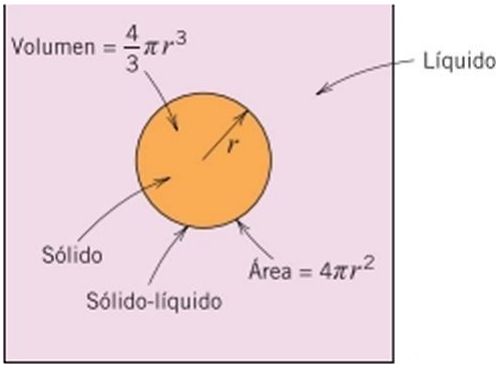



Figura 12.1 Representación esquemática de la nucleación de una partícula sólida esférica en un líquido.

En una transformación por solidificación hay dos contribuciones a la variación de energía total. La primera es la diferencia de energía libre entre la fase sólida y la líquida, o energía libre de volumen, $AG_V$. Si la temperatura es inferior a la temperatura de fusión y su magnitud es el producto de AG, y el volumen del núcleo esférico (jtfr$^3$), su valor es negativo La segunda contribución energética procede de la formación de un límite de fase sólido-líquido durante la solidificación. Asociada a este límite de fase aparece la energía libre de superficie, y, que es positiva, y la magnitud de esta contribución es el producto de *y* por el área de la superficie del núcleo (4^r$^2$). Finalmente, la variación total de energía libre es igual a la suma de estas dos contribuciones:

Variación total de energía libre para una transformación por solidificación

$$AC = |?rr^3AG,. + 4\tau\tau/\cdot^2;12.1) \qquad ')$$

La variación de energía libre total y las correspondientes contribuciones de volumen y de superficie, se han representado gráficamente en función del radio del núcleo en las Figuras 1*2.2a* y 12.2/?. La Figura 12.2a muestra que la curva que corresponde al primer término del lado derecho de la Ecuación 12.1 y la energía libre (que es negativa) decrece con la tercera potencia de /-. Además, el valor de la energía de la curva resultante del segundo término de la Ecuación 12.1 es positiva y aumenta con el cuadrado del valor de radio. En consecuencia, la curva asociada con la suma de ambos términos (Figura 1*2.2b)* aumenta primero, pasa por un máximo y,

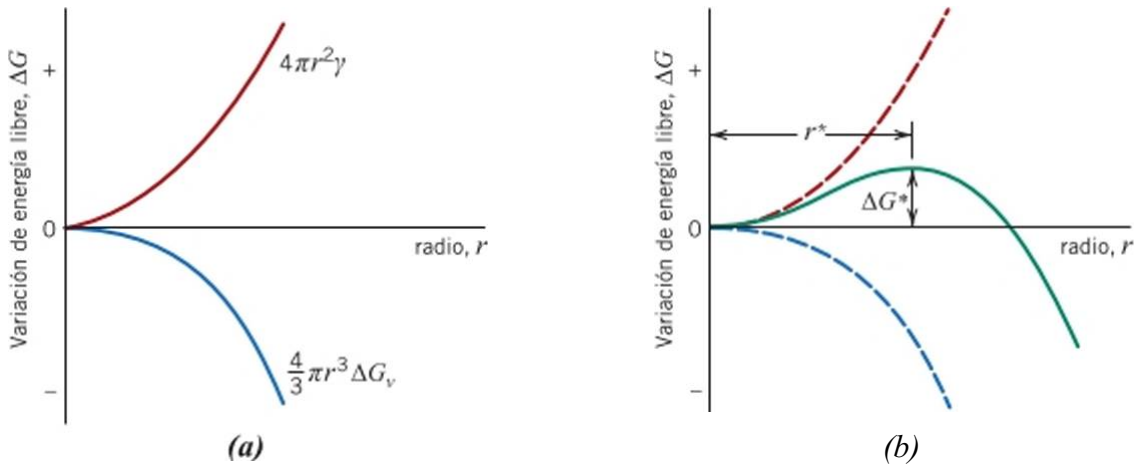



Figura 12.2 *(a)* Curvas esquemáticas de las contribuciones de la energía libre de volumen y de la energía libre de superficie a la variación total de la energía libre, para la formación de un embrión/núcleo esférico durante la solidificación, *(b)* Gráfico esquemático de la energía libre frente al radio del embrión/núcleo, mostrando el cambio de energía libre (AG‘*) y el radio crítico del núcleo (/-*).

finalmente, decrece. Desde el punto de vista físico esto significa que empieza a formarse una partícula sólida en el líquido, a partir de un agregado de átomos, y su energía libre aumenta. Si este agregado consigue un tamaño superior al radio crítico r*, continuará creciendo porque disminuye la energía libre. Sin embargo, un agregado con un radio inferior al crítico se redisuelve. Esta partícula subcrítica es un *embrión,* y la partícula de radio superior al crítico se denomina *núcleo.* La energía critica AG* aparece en el radio crítico y, por consiguiente, en el máximo de la curva en la Figura 12.2/?. Esta AG* corresponde a una *energía libre de activación,* que es la energía libre necesaria para formar un núcleo estable. De manera equivalente, se considera una barrera energética para el proceso de nuclcación.

En el gráfico de energía frente al radio de la Figura 12.2/?, en el punto máximo aparecen r* y AG*, por lo que resulta fácil derivar estos dos parámetros de esta curva. La derivada de AG* respecto a r* (Ecuación 12.1) se iguala a 0 y se resuelve para r = r*:

J(AG) .
------^AG3)″r²) +¯4ny(2r) = 0 (12.2)

que conduce al resultado

Radio critico del núcleo de una partícula sólida estable, en nucleación homogénea

$$r^* = \frac{2y}{AG_r} \qquad (12.3)$$

Sustituyendo el valor de r* en la Ecuación 12.1 se obtiene la siguiente expresión para AG*

Energía libre de activación requerida para la formación de un núcleo estable, en nuclcación homogénea

$$AG^* = \frac{I6717^3}{3(AG_V)^2} \qquad (12.4)$$

Esta variación de energía libre de volumen $AG_V$ es la fuerza motriz para la transformación por solidificación, y su magnitud es función de la temperatura. En el equilibrio, y a la temperatura de fusión $T_f$, el valor de $AG_V$. es cero y se incrementa su valor negativo a medida que aumenta la temperatura.

Puede apreciarse que $AG_V$ es función de la temperatura, según

$$AG_V = \frac{- T)}{{}^1f} \qquad (12.5)$$

donde AH,· es el calor latente de fusión (es decir, el calor desprendido durante la solidificación) y *T!* y *T* son valores de temperatura en escala Kelvin. Sustituyendo el valor de $AG_V$ en las Ecuaciones 12.3 y 12.4 se obtiene,

Relación del radio critico con la energía libre de superficie, el calor latente de fusión, la temperatura de fusión y la temperatura de transformación

$$r^* = \frac{2y\ T!\ y\ i\ \backslash}{A//_r\ A\ T_f - TÍ} \qquad (12.6)$$

y

Expresión de la energía libre de activación

$$AG^* = \frac{ló^\wedge/r/x\ 1}{3AH/\ l(T_f - T)^2} \qquad (12.7)$$

De estas dos expresiones se deduce que el radio crítico r* y la energía libre de activación AG* disminuyen si la temperatura *T* decrece (los parámetros *y* y son relativamente insen-

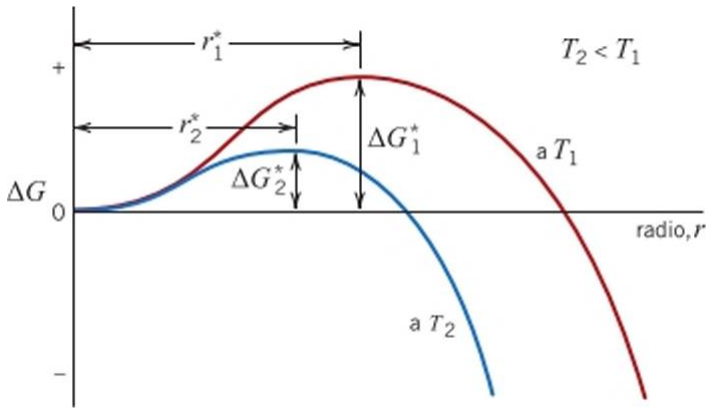



Figura 12.3 Curvas esquemáticas de energía libre frente a radio del embrión/núcleo para dos temperaturas distintas. La variación de energía libre crítica (AG*) y el radio crítico del núcleo (/·♦) se indican para cada temperatura.

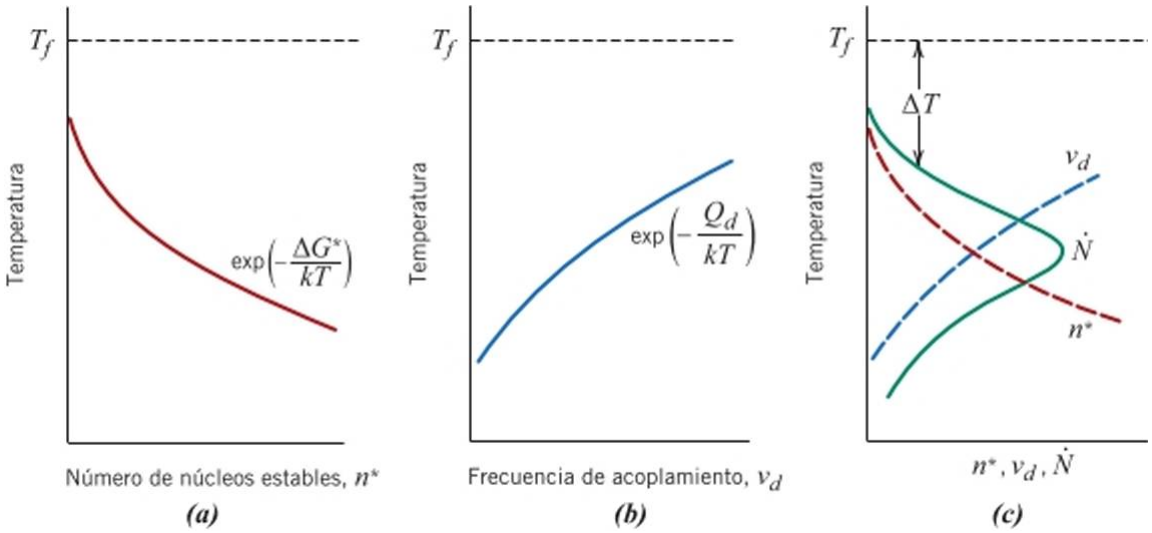
siblcs a los cambios de temperatura). La Figura 12.3, que muestra gráficos de AG frente ara dos temperaturas distintas, ilustra esta relación. El significado físico es que con una reducción de la temperatura por debajo de la temperatura de fusión (7}) la nucleación se produce más fácilmente. Además, el número de núcleos estables *n** (con radio mayor que /-*) es función de la temperatura, según

$$n^* = K_i \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right) \qquad (12.8)$$

donde la constante $K_i$ está relacionada con el número total de núcleos de fase sólida. Para los términos exponenciales de esta expresión, la variación de temperatura tiene un mayor efecto sobre la magnitud del término AG*, en el numerador, que sobre 7, en el denominador. Consecuentemente, al disminuir la temperatura por debajo de $7_Z$, el término exponencial de la Ecuación 12.8 también disminuye, de modo que la magnitud de //*se incrementa. Esta dependencia de *n** frente a 7se representa gráficamente en la Figura 12.4¿/.

Otra importante etapa dependiente de la temperatura, que influye en la nucleación, es la agrupación de átomos por difusión de corto alcance durante la formación del núcleo. La influencia de la temperatura en la velocidad de difusión (es decir, en la magnitud del coeficiente de difusión) se da en la Ecuación 7.8. Por otro lado, este efecto de la difusión se relaciona con la frecuencia con que los átomos del líquido se adhieren al núcleo

Figura 12.4 Gráficos esquemáticos de solidificación de *(á)* número de núcleos estables frente a la temperatura, *(b)* frecuencia de acoplamiento atómico frente a la temperatura y (c) velocidad de nucleación frente a la temperatura (las cunas discontinuas se reproducen a partir de *a y b).*



sólido, $v_d$. La dependencia de $v_{i/}$ con la temperatura es la misma que para el coeficiente de difusión:

$$v_{(/} = Á_2' \exp\left(-\frac{Q_d}{kT}\right) \tag{12.9}$$

donde $Q_d$ (energía de activación para la difusión) es un parámetro independiente de la temperatura y $K_2$ es una constante independiente de la temperatura. Por tanto, de la Ecuación 12.9, un descenso en la temperatura implica disminución de $v_d$. Este efecto, representado por la cun a mostrada en la Figura 12.4/) es justamente lo contrario de lo que ocurre para //*, discutido anteriormente.

Los principios y conceptos desarrollados se extienden ahora a otro importante parámetro: la velocidad de nucleación, Ñ, que tiene por unidades los núcleos formados por unidad de volumen y por segundo. Esta velocidad es directamente proporcional al producto de w* (Ecuación 12.8) y $v_d$ (Ecuación 12.9), según

Expresión de la velocidad de nucleación homogénea

$$\tilde{N} = K_3 n^* v_d = K_1 K_2 K_3 \left[\exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right)\exp\left(-\frac{Q_d}{kT}\right)\right] \tag{12.10}$$

En esta expresión, $K_y$ es el número de átomos en la superficie de un núcleo. La Figura 12.4c representa gráficamente la velocidad de nucleación en función de la temperatura y las Figuras 12.4a y 1*2Ab* las cun as a partir de las cuales se deriva la curva Ñ. La Figura 12.4c muestra que, al disminuir la temperatura por debajo de 7}, la velocidad de nucleación al principio aumenta, llega a un máximo y después disminuye.

La forma de esta curva Ñ se explica como sigue: para la región superior (que muestra un aumento repentino y drástico en $\tilde{N}$ con descenso de 7), AG* es mayor que $Q_{(h}$ lo que significa que el término exp(-AG*/A7) de la Ecuación 12.10 es mucho menor que expí-Q/Á′?). En otras palabras, la velocidad de nucleación es mínima a altas temperaturas porque la fuerza motriz es ínfima. Al bajar la temperatura se alcanza un punto en el que AG* es inferior a resultando que exp(-*QJkT)* < cxp(-AG*/AT), es decir, que a temperaturas bajas, la reducida movilidad atómica suprime la velocidad de nucleación. Esto rige para la forma del segmento de curva inferior (una precipitada disminución de $\tilde{N}$ con una continua disminución de la temperatura). Además, la cun a $\tilde{N}$ de la Figura 12.4c necesariamente pasa por un máximo en el intervalo de temperaturas en el que los valores de AG* y $Q_d$ son aproximadamente de la misma magnitud.

Es preciso hacer algunos comentarios aclaratorios respecto a la discusión precedente. Primero, aunque se supone forma esférica para los núcleos, este método se puede aplicar a cualquier forma con el mismo resultado final. Por otro lado, este tratamiento se puede aplicar a otras transformaciones distintas de la solidificación (líquido-sólido), como por ejemplo sólido-vapor y sólido-sólido. Sin embargo, las magnitudes de $AG_V$ y y, además de la velocidad de difusión de las especies atómicas, serán sin duda diferentes en función del tipo de transformación considerado. Además puede haber variaciones de volumen asociadas a la formación de nuevas fases. Estos cambios pueden conducir a la introducción de deformaciones microscópicas que repercuten en el valor de AG de la expresión de la Ecuación 12.1 y, por consiguiente, afectará a las magnitudes de r* y AG*.

De la Figura 12.4c se desprende que, durante el enfriamiento de un líquido, comenzará una apreciable velocidad de nucleación (solidificación) sólo después de que la temperatura se haya reducido por debajo de la temperatura de fusión (7)). Este fenómeno se denomina *subenfriamiento* (o *superenfriamientó)* y el grado de subenfriamiento para una nucleación homogénea puede ser significativo (del orden de varios cientos de grados Kclvin) para varios sistemas. La Tabla 12.1 muestra el subenfriamiento de diversos materiales con nucleación homogénea.

Tabla 12.1
Valores del grado de subenfriamiento (AT) para diversos metales

| Metal | AT (°C) |
|---|---|
| Antimonio | 135 |
| Germanio | 227 |
| Plata | 227 |
| Oro | 230 |
| Cobre | 236 |
| Hierro | 295 |
| Níquel | 319 |
| Cobalto | 330 |
| Paladio | 332 |

Fuente: D. Turnbull y R. E. Cech, "Microscopic Observation of the Solidification of Small Metal Droplets,"./. *Appl. Phys.,* 21, 808 (1950).

## PROBLEMA RESUELTO 12.1

### Cálculo del radio del núcleo crítico y de la energia libre de activación

(a) Calcular el radio crítico r* y la energia libre de activación AG* para la solidificación del oro puro si la nucleación es homogénea. Los valores del calor latente de fusión y la energia libre de superficie son -1,16 x IO$^9$ J/m$^3$ y 0,132 J/nr, respectivamente. Usar los valores de subenfnamicnto de la Tabla 12.1.

(b) Calcular el número de átomos en un núcleo de tamaño critico. Suponer que, a la temperatura de fusión, el parámetro de red del oro sólido es 0,413 nm.

*Solución*

(a) El radio crítico se calcula mediante la Ecuación 12.6, utilizando la temperatura de fusión de 1064°C para el oro, suponiendo un valor de subenfriamiento de 230°C (Tabla 12.1) y teniendo en cuenta que A//, es negativo. Así pues,

$$r^* = \left(-\frac{2\gamma T_f}{\Delta H_f}\right)\left(\frac{1}{T_f - T}\right)$$

$$= \frac{(2)(0{,}132\ \text{J/m}^2)(1064 + 273\ \text{K})}{-1{,}16 \times 10^9\ \text{J/m}^3} \left(\frac{1}{230\ \text{K}}\right)$$

$$= 1{,}32 \times 10^{-9}\ \text{m} = 1{,}32\ \text{nm}$$

Se emplea la Ecuación 12.7 para calcular la energía libre de activación, por tanto

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3 T^2}{3\Delta H_f^2 (T_f - T)^2}$$

$$= \frac{16\pi(0{,}132\ \text{J/m}^2)^3(1064 + 273\ \text{K})^2}{(3)(-1{,}16 \times 10^9\ \text{J/m}^3)^2 (230\ \text{K})^2}$$

$$= 9{,}64 \times 10^{-19}\ \text{J}$$

(b) Para calcular el número de átomos en un núcleo de tamaño crítico (suponiendo un núcleo esférico de radio /-*), en primer lugar hay que determinar el número de celdas unitarias, que después se multiplica por el número de átomos de cada celda. El número de celdas unitarias encontradas es justamente la relación de volúmenes del núcleo crítico y de la celda unitaria. Dado que el oro tiene estructura cristalina FCC (y una celda unitaria cúbica), el volumen de esta celda es $a$\ donde $a$ es el parámetro de red (longitud de la arista). Su valor,

según el enunciado, es de 0,413 nm. Así pues, el número de celdas unitarias encontradas en un radio de tamaño crítico es,

$$\#\ \text{celdas unitarias/partícula} = \frac{\text{volumen núcleo crítico}}{\text{volumen celda unitaria } a} = \frac{\frac{4}{3}\pi r^{*3}}{a^3} \qquad (12.11)$$

$$= \frac{(\pi)(n^*)(1{,}32\ \text{nm})^3}{(0{,}413\ \text{nm})^3} = 137\ \text{celdas unitarias}$$

Dado que en la celda unitaria FCC hay cuatro átomos (Sección 4.2), el número total de átomos en un núcleo crítico es,

(137 celdas unitarias/núcleo crítico)(4 átomos/celda unitaria) = 548 átomos/núcleo crítico.

## Nucleación heterogénea

Aunque los niveles de subenfriamiento en nucleación homogénea pueden ser significativos (en ocasiones, de varios centenares de grados Celsius), en la práctica son generalmente del orden de sólo varios grados Celsius. La razón es que la energía de activación (barrera energética) para la nuclcación (AG* de la Ecuación 12.4) es inferior cuando el núcleo se forma en una superficie o en una intercara, porque la energía libre de superficie (y de la Ecuación 12.4) es reducida. En otras palabras, es más fácil nuclear en una superficie o en una intercara que en otro lugar. De nuevo, este tipo de nucleación se denomina *heterogénea.*

Con el propósito de comprender este fenómeno, se considera la nucleación de una partícula sólida, en una superficie plana, a partir de una fase líquida. Se supone que tanto la fase líquida como la sólida recién solidificada "mojan" la superficie plana, de modo que se extienden para cubrir la superficie plana. Esta configuración está representada esquemáticamente en la Figura 12.5. En el esquema hay tres energías interfaciales (representadas por vectores) vinculadas a los límites de dos fases ($y_{SL}$, $y_{s!}$ y $y!_L$), así como el ángulo de humectabilidad *0* (ángulo entre los vectores $y_s$! y $y_„$). Considerando el equilibrio de tensiones superficiales en esta superficie plana, se tiene que

Relación entre energías intcrfaciales sólido-intercara, sólido-líquido y líquido-intercara y el ángulo de humectabilidad para nuclcación heterogénea de una partícula sólida

$$y!L = /SI + PSLCOSfI \qquad (12.12)$$

Ahora, usando un procedimiento algo más complicado pero similar al presentado (que se ha optado por omitir) para la nuclcación homogénea, es posible obtener ecuaciones para r* y AG*, son las siguientes:

Radio crítico del núcleo de una partícula sólida estable, en nucleación heterogénea

(12.13)

Energía libre de activación requerida para la formación de un núcleo estable, en nuclcación heterogénea

$$\Delta G^* = \left(\frac{16\pi\gamma_{SL}^3}{3\Delta G_v^2}\right) S(\theta) \qquad (12.14)$$

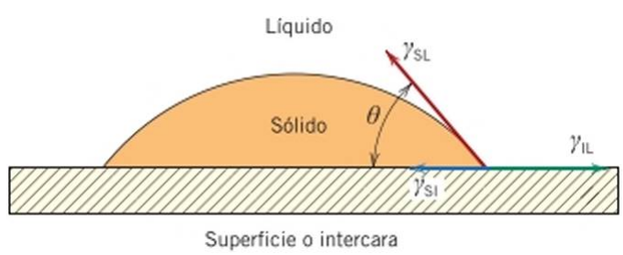



Figura 12.5 Nucleación heterogénea de un sólido a partir de un líquido. Las energías interfaciales sólido-intercara ($y_S$|), sólido-liquido ($y_{SL}$) e intercara-líquido ($y!_L$) se representan como vectores. También se muestra el ángulo de humectación (0).

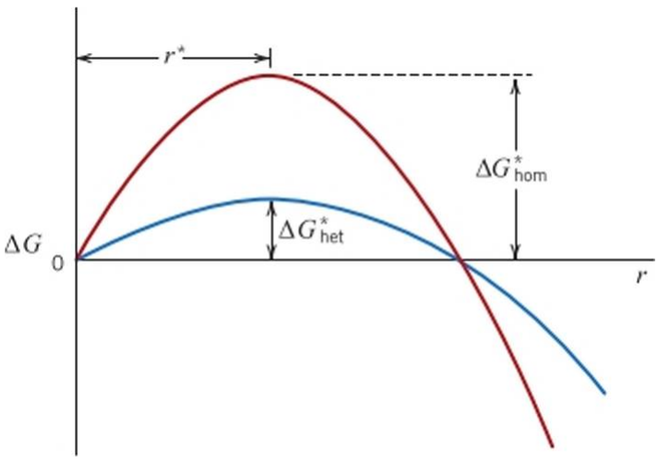



Figura 12.6 Representación esquemática de la energía libre frente al radio del embrión/núcleo para nucleación homogénea y heterogénea. También se muestran la energía libre critica y el radio crítico.

El termino *S(0)* de esta última ecuación es sólo función de *0* (p. cj., la forma del núcleo), que tiene un valor numérico comprendido entre el cero y la unidad.[1]

En la Ecuación 12.13 es importante señalar que el valor del radio crítico r* para la nucleación heterogénea es el mismo que para la nucleación homogénea, en la medida en que $y_{SL}$ es la misma energía de superficie que *y* en la Ecuación 12.3. También es evidente que la barrera de energía de activación en la nucleación heterogénea (Ecuación 12.14) es menor que en la homogénea (Ecuación 12.4) en una cantidad que corresponde al valor de la función S(!9), o

$$AG|^*_t = AG_h{}^*_m S(612.15) \qquad (')$$

En la Figura 12.6, que es un gráfico esquemático de AG frente al radio del núcleo, se trazan las cunas de ambos tipos de nucleación y se indica la diferencia entre las magnitudes de AG^ y AG't$_{lom}$, además de la constancia de r*. Este valor inferior de AG* para la nuclca-ción heterogénea significa que durante el proceso de nucleación se debe superar menor cantidad de energía que para la nucleación homogénea y, por tanto, la nucleación hetero-génea ocurre más fácilmente (Ecuación 12.10). En términos de la velocidad de nucleación. la curva de Ñ frente a *T* (Figura 12.4c) se desplaza a temperaturas más elevadas para nucleación heterogénea. Este efecto se representa en la Figura 12.7, que muestra también que la nucleación heterogénea necesita un grado mucho menor de subenfriamiento (A7).

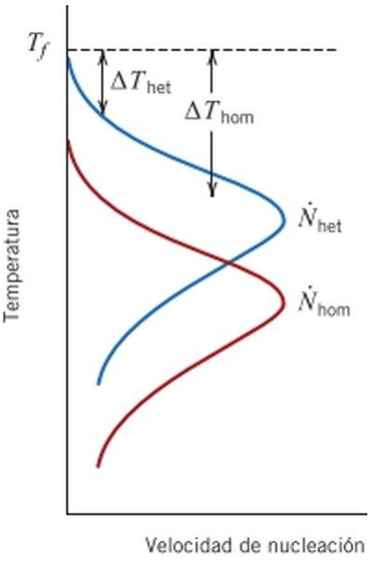



Figura 12.7 Velocidad de nucleación frente a la tempe-ratura para nucleación homogénea y heterogénea. También se muestra el grado de subenfriamiento (A 7).

[1]Por ejemplo, para ángulos *0* de 30° y 90°. los valores de *S(0)* son aproximadamente 0.01 y 0.5. respectivamente.

## Crecimiento

La etapa de crecimiento en una transformación comienza una vez que un embrión ha superado el tamaño crítico, r*, y se convierte en un núcleo estable. Es necesario observar que la nucleación continuará ocurriendo simultáneamente con el crecimiento de las nuevas partículas de fase. Naturalmente, la nucleación no se produce en las regiones que ya se han transformado en la nueva fase. Además, cesará en la región donde las partículas de la nueva fase se reúnen porque la transformación ha finalizado.

El crecimiento de las partículas ocurre por difusión atómica de largo alcance, que normalmente incluye varias etapas (p. ej., difusión a través de la fase original, a través del límite de fase y luego en el núcleo). En consecuencia, la velocidad de crecimiento *G* se determina por la velocidad de difusión y su dependencia con la temperatura es la misma que para el coeficiente de difusión (Ecuación 7.8), según

Relación de la velocidad de crecimiento de una partícula con la energía de activación por difusión y la temperatura

$$G = C\exp \tag{12.16}$$

donde *Q* (energía de activación) y *C* (un preexponencial) son independientes de la temperatura.? La dependencia de *G* con la temperatura está representada en una de las curvas de la Figura 12.8, así como la velocidad de nucleación, .V (casi siempre velocidad de nucleación heterogénea). Ahora, a una temperatura determinada, la velocidad total de transformación es igual al producto de Á y *G.* La tercera curva de la Figura 12.8, que es la velocidad total, representa el efecto combinado. La forma general de esta cuna es análoga a la de la velocidad de nucleación, que tiene un pico o máximo desplazado hacia arriba con respecto a la cun a de Á.

Mientras este tratamiento de las transformaciones se ha desarrollado para la solidificación, los mismos principios generales se aplican también en las transformaciones sólido-sólido y sólido-gas.

Como se verá más adelante, la velocidad de transformación y el tiempo requerido para la transformación, hasta cierto grado de finalización (p. cj., 50% del tiempo requerido para la reacción completa, $/_{05}$), son inversamente proporcionales uno al otro (Ecuación 12.18). Así, si el logaritmo del tiempo de esta transformación (log $/_{05}$) se representa frente a la temperatura resulta una cun a que tiene la forma general como la mostrada en la Figura 12.96. Esta cun a en "forma de C" es una imagen de espejo virtual (a través de un plano vertical) de la cun a de la velocidad de transformación de la Figura 12.8, como muestra la Figura 12.9. La cinética de las transformaciones de fases se suelen representar gráficamente utilizando el logaritmo del tiempo (a un grado de transformación dado) frente a la temperatura (Sección 12.5).

Varios fenómenos físicos se pueden explicar en términos de la cun a velocidad de transformación frente a temperatura de la Figura 12.8. En primer lugar, el tamaño de las partículas

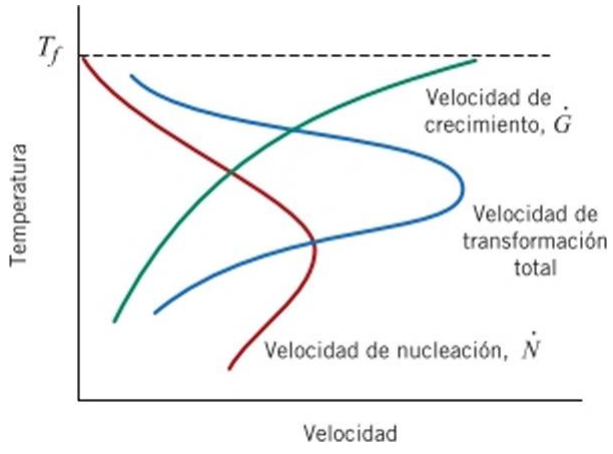



Figura 12.8 Representación esquemática de la velocidad de nucleación (jV), velocidad de crecimiento (ó) y velocidad de transformación total frente a la temperatura.

transformación activada térmicamente

[2]Los procesos cuyas velocidades dependen de la temperatura, como *G* en la Ecuación 12.16, se denominan en ocasiones transformaciones activadas térmicamente. Una ecuación de velocidad de este tipo (es decir, con dependencia exponencial de la temperatura) se denomina también, *ecuación de velocidad de Arrhenius.*

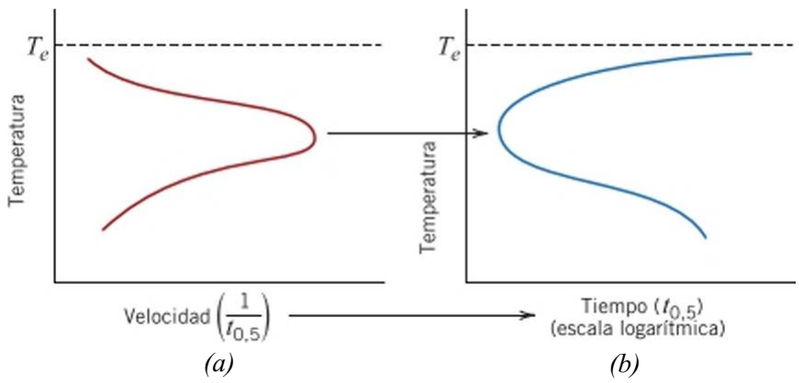



Figura 12.9 Gráficos esquemáticos de (</) velocidad de transformación frente a temperatura y (ó) logaritmo de tiempo [en algún grado de transformación (p. cj., fracción 0,5)] frente a temperatura. Las curvas de (íJ) y *(b)* se generan a partir del mismo conjunto de datos, de modo que el tiempo de los ejes horizontales [a escala logarítmica en el gráfico (ó)J es justamente el recíproco de la velocidad del gráfico (o).

de fases producidas depende de la temperatura de transformación. Por ejemplo, si la transformación ocurre a temperatura próximas a la 7}, le corresponde una baja nucleación y elevada velocidad de crecimiento, y se forman pocos núcleos que crecen rápidamente. De este modo la microestructura resultante está formada por pocas y relativamente grandes partículas (granos gruesos). Por el contrario, en las transformaciones a bajas temperaturas, las velocidades de nucleación son elevadas y las velocidades de crecimiento son bajas, con lo que se generan muchas y pequeñas partículas (grano fino).

Además, de la Figura 12.8 se deduce que un enfriamiento muy rápido a través de un intervalo de temperaturas que abarcan toda la zona de la curva de velocidad de transformación hasta muy baja temperatura, donde la velocidad de transformación es extremadamente baja, se pueden generar estructuras de fases de no equilibrio (Secciones 12.5 y 17.7).

## Consideraciones cinéticas de transformaciones en estado sólido

Las discusiones previas de esta sección se han centrado en la dependencia de los fenómenos de nucleación, crecimiento y velocidad de transformación con la temperatura. La depen-

cinética

dcncia de la velocidad de transformación con el *tiempo* (denominada a menudo cinética de la transformación) es también muy importante en el tratamiento térmico de los materiales. Además, dado que muchas transformaciones de interés para la ciencia e ingeniería de materiales involucran sólo la fase sólida, se centra la siguiente discusión en la cinética de las transformaciones en estado sólido.

En muchos estudios cinéticos, la fracción de reacción transcurrida se mide en función del tiempo, mientras la temperatura permanece constante. Habitualmcntc se sigue la evolución de la transformación mediante observación microscópica o midiendo alguna propiedad física, como la conductividad eléctrica, cuya magnitud sea distinta en la nueva fase. Los datos se representan gráficamente como la fracción de material transformado en función del logaritmo del tiempo. Una curva en forma de S, parecida a la de la Figura 12.10, representa el comportamiento cinético típico de la mayoría de las reacciones en estado sólido. En esta figura están indicadas las etapas de nucleación y crecimiento.

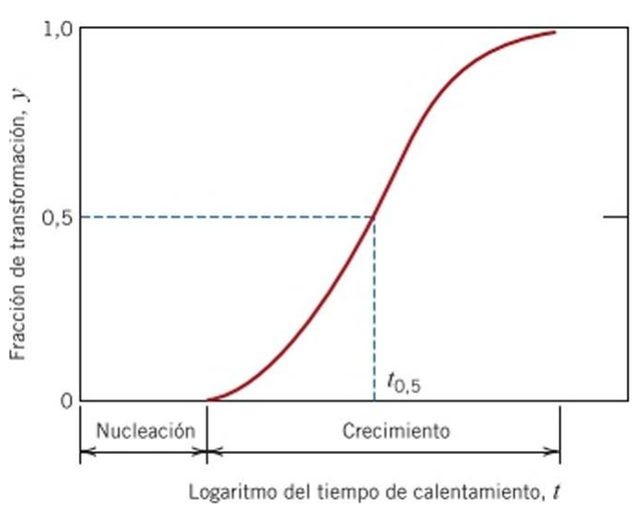



Figura 12.10 Representación gráfica de la fracción transformada frente al logaritmo del tiempo, típica de muchas transformaciones en estado sólido a temperatura constante.

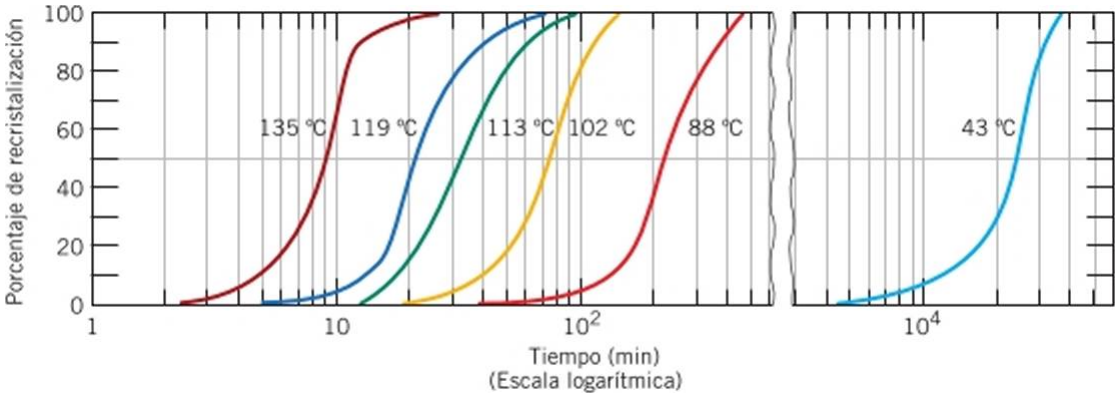



Figura 12.11 Porcentaje de recristalización del cobre puro en función del tiempo a temperatura constante. (Reproducción autorizada por *Metallurgical Transactions,* Vol. 188, 1950, publicación de The Metallurgical Society of AIME, Warrendale, P. A. Adaptación de B. F. Decker y D. Harker. "Recristallization in Rolled Copper", *Trans. AIME,* 188, 1950, p. 888).

Las transformaciones en estado sólido que se comportan cinéticamente como se indica en la representación de la Figura 12.10, la fracción de transformación y es función del tiempo *t* según:

Ecuación de Avrami. Relación de la fracción de transformación y el tiempo

$$y = 1 - \text{ć}\exp(- \quad 12.17) \qquad (''')$$

donde *k* y *n* son constantes independientes del tiempo, particulares de la reacción. Esta expresión se suele denominar *ecuación ele Avrami.*

Por convención, la velocidad de una transformación se toma como el recíproco del tiempo necesario para conseguir la mitad de la transformación, $r_{05}$ o

Velocidad de transformación. Reciproco del tiempo de la mitad de transformación

$$\text{velocidad} = \frac{}{*0,5} \qquad (12.18)$$

La temperatura tiene una gran influencia en la cinética y en la velocidad de transformación. Esto se demuestra en la Figura 12.11, que representa los valores dej frente a log *t* en curvas "S" de la recristalización del cobre a varias temperaturas.

La Sección 12.5 aporta información detallada sobre la influencia de la temperatura y el tiempo en las transformaciones de fase.

## PROBLEMA RESUELTO 12.2

### Cálculo de la velocidad de recristalización

Se sabe que la cinética de recristalización de algunos aceros cumple la ecuación de Avrami y que el valor de *n* es 3,1. Si la fracción de recristalización es 0,30 después de 20 min, determinar la velocidad de recristalización.

*Solución*

La velocidad de una reacción se define por la Ecuación 12.18 como

$$\text{velocidad} = \frac{}{*0,5}$$

Así, para este problema es necesario calcular $/_{0\,5}$, el tiempo necesario para completar un 50% de la reacción o que la fracción de reacción sea igual a 0,50. Además, se debe determinar $\acute{\imath}_{0\,5}$ utilizando la ecuación de Avrami, Ecuación 12.17:

$$y = 1 - \exp(-kt^n)$$

El enunciado del problema proporciona los valores de $y$ (0,30) a / (20 min) $y$ de $n$ (3,1) necesarios para calcular el valor de la constante $k$. Para hacer este cálculo hay que manipular algebraicamente las Ecuación 12.17. Primero se reordena la expresión transformando previamente la Ecuación 12.17 como sigue:

$$\exp(-kt^n) = 1 - y$$

Tomando logaritmos naturales

$$-kt^n = \ln(1-y) \qquad (12.17a)$$

y despejando $k$

Incorporando los valores de y, $n$ $y$ $t$ del enunciado se obtiene el valor siguiente para $k$\

$$k = \frac{\ln(1 - 0{,}30)}{(20\ \text{min})^{3}\blacksquare^{1}} \text{ n-} = 3{,}30 >^{5} 10^{-}$$

En este punto se debe calcular $z_{0\,5}$, el valor de $t$ para $y = 0{,}5$, lo que significa que es necesario reorganizar la Ecuación 12.17 para que / sea la variable dependiente, de modo que, redistribuyendo la ecuación 12.17a,

$$\frac{\text{In}(1 - y)}{k}$$

Desde la cual se calcula $t$

$$/ = \frac{\ln(1 ->')l^{z''}}{k}$$

Para $t = /o_{\,5}$ esta ecuación se convierte en

$$^{0,5} = \frac{\ln(1 - 0{,}5)\, l^{1'''}}{k}$$

Sustituyendo en esta expresión el valor de $k$ determinado anteriormente y el de $n$ proporcionado en el enunciado (3,1), se calcula recomo

$$A),5 \text{ --} \frac{\ln(1 - 0{,}5)\, I^{13,1,}}{3{,}30 \text{ x } 10^{5}.} \qquad 24{,}8 \text{ min}$$

Finalmente, de la Ecuación 12.18 la velocidad de reacción es

$$\text{velocidad} = \text{—} = \frac{}{*0.5} = \frac{'}{24{,}8\ \text{min}} = 4{,}0 \text{ x } 10^{2}(\text{min})^{1}$$

## 12.4 TRANSFORMACIONES METAESTABLES FRENTE A ESTADOS DE EQUILIBRIO

En las aleaciones metálicas pueden ocurrir transformaciones de fase al variar la temperatura, la composición y la presión externa. Sin embargo, las variaciones de temperatura en los tratamientos térmicos se utilizan exclusivamente para inducir transformaciones de fase. Esto equivale a cruzar un límite de fase en el diagrama de fases composición-temperatura de una aleación de composición determinada, cuando se calienta o se enfría.

Durante una transformación de fase, una aleación evoluciona a través de estados de equilibrio caracterizados por un diagrama de fase en términos de fases generadas, composición y cantidad relativa. Como se recoge en la Sección 12.3, la mayoría de las transformaciones de fase necesitan un tiempo finito para completarse y la velocidad suele ser importante en la relación entre el tratamiento térmico y la microestructura desarrollada. Una limitación de los diagramas de equilibrio es su incapacidad para indicar el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio.

Los sistemas sólidos se aproximan al equilibrio a una velocidad tan lenta que raramente se consiguen las verdaderas estructuras de equilibrio. Las condiciones de equilibrio sólo se alcanzan si las velocidades de calentamiento o de enfriamiento se realizan a una velocidad tan lenta como improductiva. En los enfriamientos de no equilibrio, las transformaciones ocurren a temperaturas inferiores a las indicadas por el diagrama de fases. En los calentamientos, los cambios son a temperaturas superiores. Estos fenómenos se denominan subenfriamiento y sobrecalentamiento, respectivamente. Las intensidades de estos fenómenos dependen de la velocidad de cambio de temperatura: cuanto mayor es la velocidad de enfriamiento o de calentamiento, tanto mayor es el subenfriamiento o el sobrecalentamiento. Por ejemplo, la velocidad normal de enfriamiento de la reacción eutectoide del sistema hierro-carbono es de 10 a 20°C por debajo de la temperatura de equilibrio de la transformación.[3]

subenfriamiento

sobrecalentamiento

Para muchas aleaciones de importancia tecnológica la microestructura preferida es me· tacstablc, intermedia entre el estado inicial y el de equilibrio, y en ocasiones interesa una microestructura distante de la del equilibrio. Por este motivo es de gran interés investigar la influencia del tiempo en las transformaciones de fase. En última instancia, la información cinética es más interesante que el estado final de equilibrio.

# Variaciones microestructurales y de propiedades en aleaciones hierro-carbono

Algunos de los principios fundamentales de las transformaciones en estado sólido se amplían en este apartado y se aplican específicamente a las aleaciones hierro-carbono en términos de relaciones entre tratamiento térmico, evolución microestructural y variación de propiedades mecánicas. Se ha escogido el sistema hierro-carbono debido a su gran aplicación y a la gran variedad de microestructuras y de propiedades para las aleaciones hierro-carbono (aceros).

## 12.5 DIAGRAMAS DE TRANSFORMACIÓN ISOTÉRMICA

### Perlita

Se considera nuevamente la reacción eutectoide hierro-carburo de hierro

Reacción eutectoide para el sistema hierro-carburo de hierro

$$\text{/(0,76\% C en peso)} \underset{\text{calentamiento}}{\overset{\text{enfriamiento}}{\rightleftharpoons}} \text{a(0,022\% C en peso)} + \text{Fe}_3\text{C (6,70\% C en peso)} \quad (12.19)$$

que es fundamental en el desarrollo microestructural de los aceros. Por enfriamiento, la austenita, con una concentración intermedia en carbono, se transforma en fase ferrita, con un contenido en carbono muy inferior, y en ccmcntita, con un porcentaje muy superior de carbono. La perlita es el producto microestructural de esta transformación (Figura 11.26); el mecanismo de formación de la perlita se ha tratado en la Sección 11.19 y se ha mostrado en la Figura 11.27.

’Es importante señalar que los tratamientos relativos a la cinética de las transformaciones de fase en la Sección 12.3 están limitados a la condición de temperatura constante. Por el contrario, la discusión de esta sección corresponde a transformaciones de fase que se producen con variación de temperatura. Esta misma distinción se hace entre las secciones 12.5 (diagramas de transformación isotérmica) y 12.6 (diagramas de transformación con enfriamiento continuo).

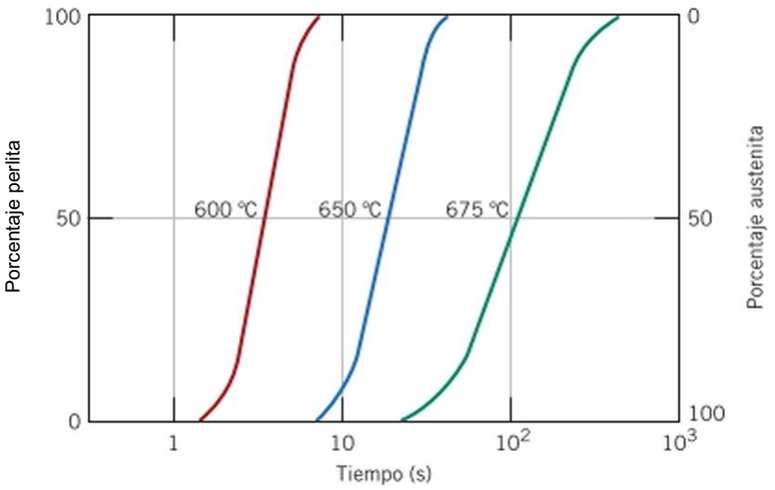



Figura 12.12 Fracción de transformación isotérmica frente al logaritmo del tiempo para la reacción austenita-perlita de un acero eutectoide (0,76% C en peso).

La temperatura juega un importante papel en la velocidad de la transformación austenita-perlita. La dependencia de la temperatura para una aleación hierro-carbono de composición eutectoide se recoge en la Figura 12.12, que representa las curvas en forma de S de porcentajes de transformación en función del logaritmo del tiempo, a tres temperaturas distintas. Los datos de cada curva se toman tras el enfriamiento rápido de una muestra compuesta por austenita al 100% a la temperatura indicada; la temperatura se ha mantenido constante durante la reacción.

Un gráfico más útil para representar la transformación en función del tiempo y de la temperatura está dibujado en la parte inferior de la Figura 12.13. En este esquema, los ejes vertical y horizontal representan temperatura y logaritmo del tiempo, respectivamente. Se trazan dos gráficas continuas: la de la izquierda representa el tiempo requerido a una

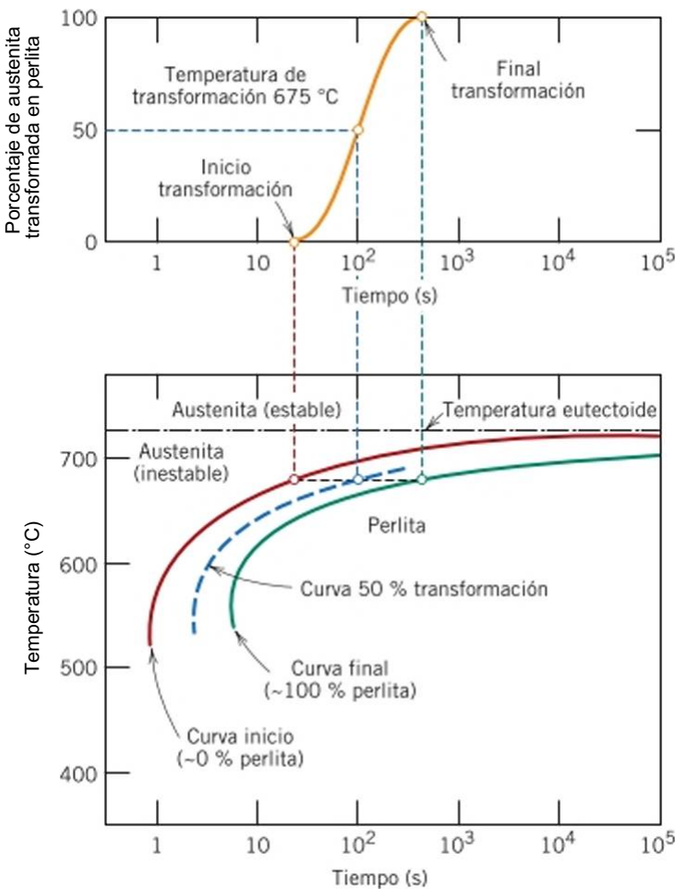



Figura 12.13 Obtención de un diagrama de transformación isotérmica (abajo) a partir de determinaciones del porcentaje de transformación en función del tiempo (arriba). (Adaptación de H. Boyer, editor. *Alias oflsolhermal Transformation and Cooling Transformation Diagrams,* 1977. Reproducción autorizada por ASM International, Materials Park, OH).

temperatura determinada para el inicio de la transformación y la de la derecha, el fin de la transformación. La gráfica discontinua corresponde al 50% de la transformación. Estas gráficas se dibujan a partir de una serie de puntos que indican el porcentaje de la transformación frente al logaritmo del tiempo a una temperatura determinada. La parte superior de la Figura 12.13 ilustra el trazado de las curvas en forma de S a 675 °C.

En estos diagramas la temperatura cutcctoidc (727°C) se representa mediante una línea horizontal. A temperaturas superiores a la cutcctoidc y para cualquier tiempo, sólo hay austenita, como se indica en la figura. La transformación austenita-perlita sólo ocurre si se enfría por debajo del eutectoide, donde las curvas indican el tiempo necesario para el inicio y el final de la transformación para cada temperatura. Las curvas de inicio y final de transformación son casi paralelas y se aproximan asintóticamcnte a la línea eutectoide. A la izquierda de la curva de inicio de transformación sólo existe austenita (inestable), mientras que a la derecha de la curva de final de transformación sólo hay perlita. Entre ambas curvas hay austenita transformándose en perlita, de modo que ambos microconstituyentes están presentes.

De acuerdo con la Ecuación 12.18, la velocidad de transformación a una temperatura determinada es inversamente proporcional al tiempo necesario para que la reacción transcurra hasta el 50% (linca discontinua de la Figura 12.13). Cuanto menor es el tiempo mayor es la velocidad. En la Figura 12.13 se aprecia que a temperaturas próximas al eutectoide (correspondientes a un ligero subenfriamiento) se necesitan tiempos muy largos (del orden de $1O^5$ s) para conseguir un 50% de transformación, y la velocidad de reacción es muy lenta. La velocidad de transformación aumenta al descender la temperatura hasta que a 540 °C sólo se necesitan 3 s para alcanzar el 50% de la transformación.

Los diagramas, como los de la Figura 12.13, tienen algunas restricciones. En primer lugar, estas gráficas sólo son válidas para un acero de composición eutectoide; para otras composiciones, las curvas tienen diferente configuración. En segundo lugar, estas gráficas son válidas para las transformaciones que se producen a temperatura constante durante la reacción, es decir, en condiciones *isotérmicas.* De aquí que las gráficas como las de la Figura 12.13 se denominen diagramas de transformación isotérmica o gráficas *temperatura-tiempo-transformación* (curvas TTT).

**diagrama de transformación isotérmica**

En la Figura 12.14 se ha dibujado el camino seguido por un tratamiento isotérmico (J2?CD) sobre un diagrama de transformación isotérmica de un acero eutectoide. El enfriamiento rápido de la austenita está indicado por el segmento *AB* casi vertical, y el tratamiento isotérmico y su temperatura por el segmento horizontal *BCD.* A lo largo de este último segmento, el tiempo aumenta de izquierda a derecha. La transformación de la austenita o perlita se inicia en el punto de intersección C (después de unos 3,5 s) y la reacción se completa después de unos 15 s, en el punto *D.* La Figura 12.14 también muestra esquemáticamente las microcstructuras correspondientes a diversos tiempos durante el transcurso de la reacción.

La relación de espesores de las láminas de ferrita y cementita en la perlita es de 8 a I, aproximadamente. Sin embargo, el espesor absoluto de una lámina depende de la temperatura de transformación. A temperaturas inferiores y muy próximas al eutectoide se forman láminas de ferrita *a* y de $Fe_3C$; esta microestructura se denomina perlita gruesa y se forma a la derecha de la curva de fin de transformación, como se indica en la Figura 12.14. A estas temperaturas las velocidades de difusión son relativamente elevadas y durante la difusión (Figura 11.27) los átomos de carbono pueden difundir a lo largo de distancias relativamente grandes, formando láminas gruesas. A medida que disminuye la temperatura, se forman láminas más delgadas ya que la velocidad de difusión del carbono decrece. La estructura de láminas delgadas producida en la proximidad de 540 °C se denomina perlita fina (Figura 12.14). En la Sección 12.7 se comentan las propiedades mecánicas en función del espesor de las láminas. En la Figura 12.15 se muestran fotomicrografías de perlita gruesa y fina de un acero de composición eutectoide.

**perlita gruesa**

**perlita fina**

En aceros de cualquier otra composición la perlita coexiste con fase proeutectoidc (ferrita o cementita), como se discute en la Sección 11.19. La Figura 12.16 muestra parte

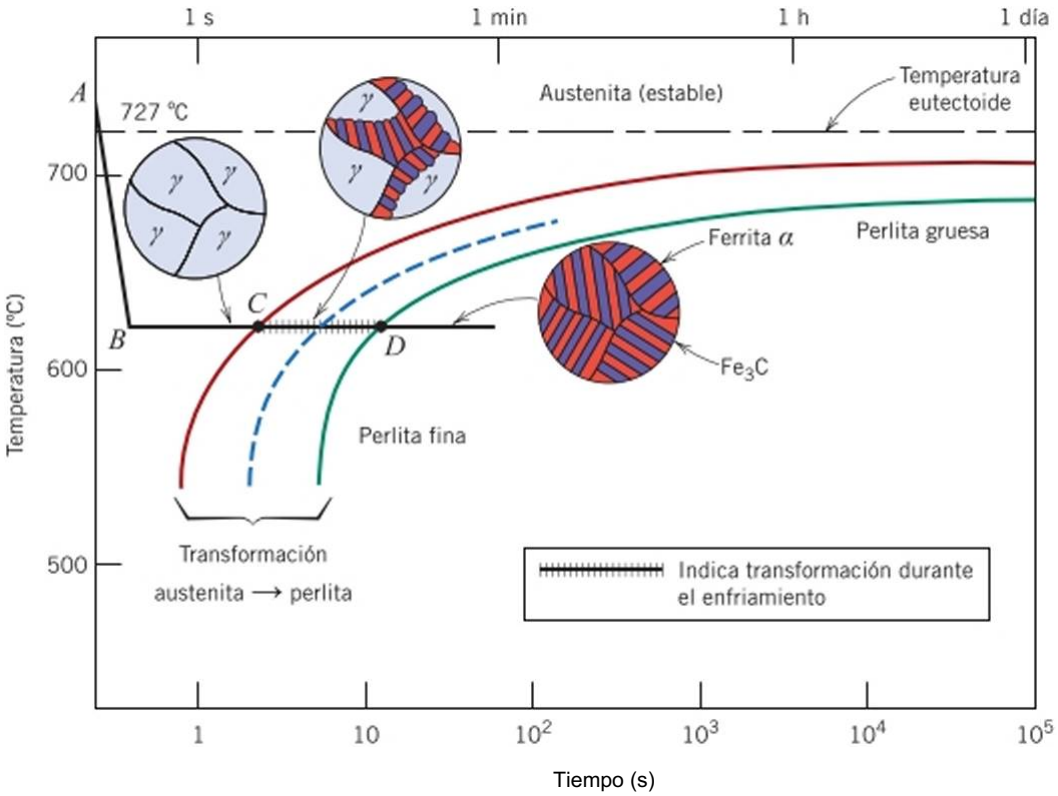



Figura 12.14 Diagrama de transformación isotérmica de un acero eutcctoidc, con curva de tratamiento isotérmico *(AtíCD).* Se muestran las microestructuras previas, durante y posteriores a la transformación austenita-perlita. (Adaptación de H. Boycr, editor, *Atlas oflsothermal Transformaron and Cooling Transformaron Diagrams,* American Society for Materials, 1977. Reproducción autorizada por ASM International, Materials Park, OH).

Figura 12.15 Fotomicrografía de *(a)* perlita gruesa y *(b)* perlita fina ><3000. (De K.M. Ralis et al., *Introduction to Materials Science and Engineering,* p. 361. Copyright © 1976 por John Wiley & Sons, New York. Reproducción autorizada por John Wiley & Sons, Inc.).

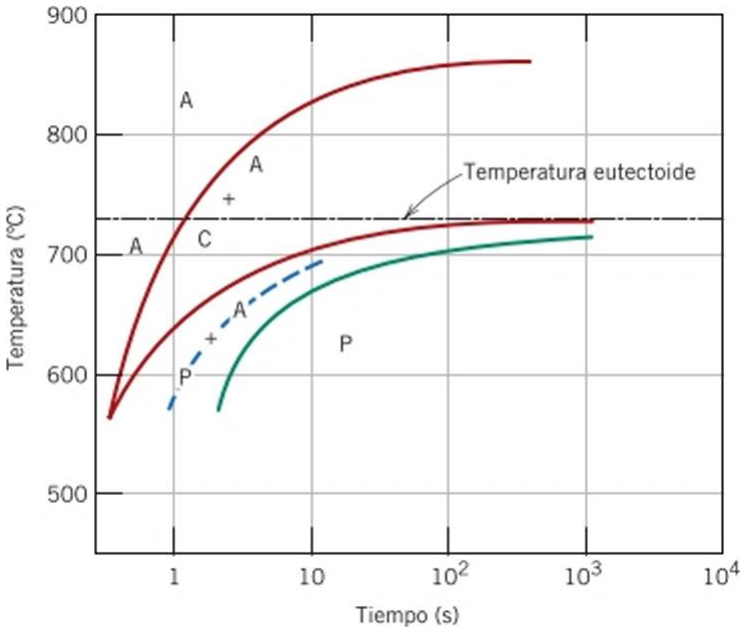



Figura 12.16 Diagrama de transformación isotérmica de un acero con 1,13% C en peso: A, austenita; C, ccmentita proeutectoide; P, pcrlita. (Adaptación de II. Boyer (Editor), *Atlas of Isothermal Transformation and Cooling Transformation Diagrams,* 1977. Reproducción autorizada por ASM International. Materials Park, OH).

de un diagrama de transformación isotérmica de un acero de 1,13% C cn peso, en el que se aprecia la curva correspondiente a la transformación proeutectoide.

## Bainita

bainita

La transformación de la austenita proporciona, además de la perlita, un constituyente denominado bainita. La microcstructura bainitica consta de fases ferrita y ccmentita y cn su formación intervienen procesos de difusión. La bainita adopta forma de agujas o placas, dependiendo de la temperatura de transformación. Los detalles microestructurales de la bainita son tan linos que su resolución sólo es posible mediante microscopía electrónica. La Figura 12.17 muestra una micrografia electrónica de agujas de bainita (en posición diagonal, de inferior izquierda a superior derecha), compuesta por una matriz fcrrítica y partículas alargadas de $Fc_3C$. Las fases presentes cn la micrografia están identificadas y la

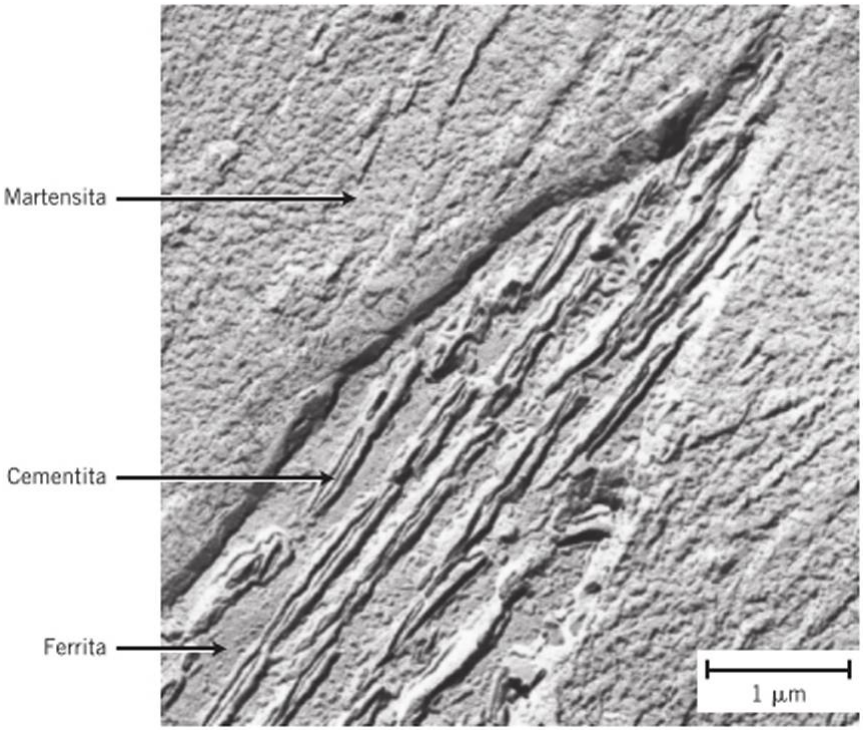



Figura 12.17 Micrografia electrónica de transmisión de una estructura de bainita. Se aprecia una aguja de bainita que va desde la parte inferior izquierda al vértice superior derecho y consiste cn partículas alargadas de Fe;C en una matriz de ferrita. La fase que envuelve la aguja bainítica es martensita. (De *Metals Handbook.* Voi. 8, 8ª edición. *Metalography, Structures and Phases Diagrams,* 1973. Reproducción autorizada por ASM International, Materials Park, OH).

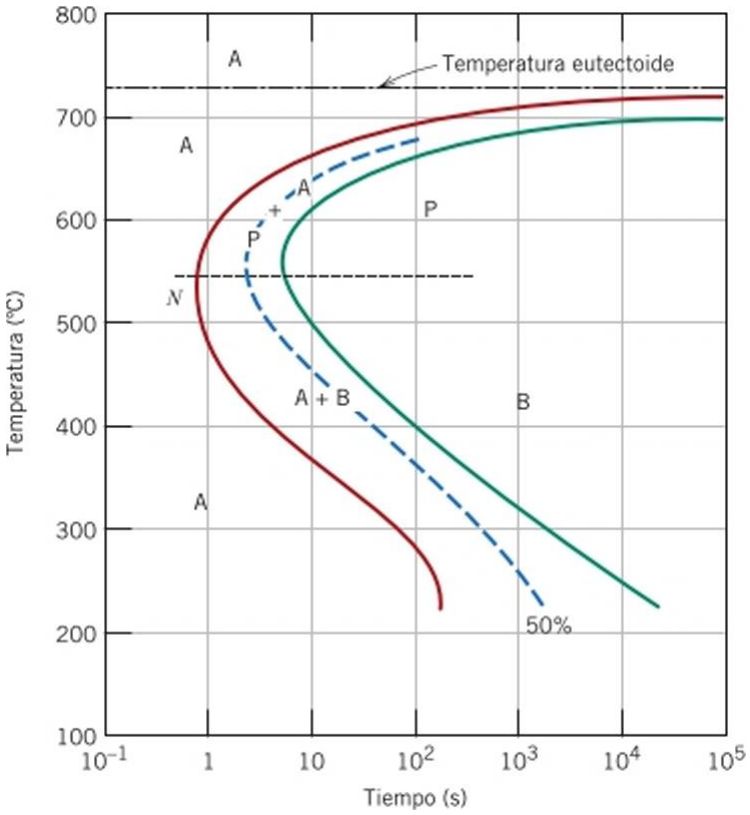



Figura 12.18 Diagrama de transformación isotérmica de un acero eutectoide con las transformaciones austenita-perlita (A-P) y austenita-bainita (A-B). (Adaptación de H. Boycr (Editor). *Atlas of Isothermal Transformation and Cooling Transformation Diagrams* 1977. Reproducción autorizada por ASM International. Materials Park. OH).

que rodea las agujas es martensita, que se describe en la próxima sección. Con la bainita no se forma fase proeutectoide.

La transformación bainítica también depende del tiempo y de la temperatura y se puede representar en un diagrama de transformación isotérmica, a temperaturas inferiores a las de formación de la perlita. Las curvas de inicio, final y semirreacción son parecidas a las de la transformación perlítica, como se muestra en la Figura 12.18, que es el diagrama de transformación isotérmico de un acero eutectoide, ampliado a bajas temperaturas. Las tres curvas tienen forma de C con una "nariz" en el punto N, en el que la velocidad de transformación es máxima. Se aprecia que en los tratamientos isotérmicos realizados en la parte superior de la nariz (por encima del rango comprendido entre 540 y 727 °C) se forma perlita, y en la parte inferior, entre 215 y 540°C, el producto de transformación es la bainita.

Las transformaciones perlítica y bainítica compiten entre sí y sólo una parte de una aleación se puede transformar en perlita o en bainita. Cualquier transformación en otro microconstituyente sólo es posible volviendo a calentar hasta formar austenita.

## Esferoidita

esferoidita

Si un acero con microestructura perlítica o bainítica se calienta hasta una temperatura inferior a la eutectoide durante un período de tiempo largo (p. ej., a 700°C entre 18 y 24 h), se forma una nueva microestructura denominada esferoidita, ccmcntita globular o esferoidal (Figura 12.19). Las partículas de $Fe_3C$ aparecen como esferoides incrustados en una matriz continua de fase «, en lugar de las láminas alternadas de ferrita y cementita de la perlita, o de las partículas alargadas de $Fe_3C$ en matriz ferrítica como sería el caso de la bainita. Esta transformación tiene lugar mediante difusión del carbono sin que varíen la composición o las cantidades relativas de las fases ferrita y cementita. La fuerza impulsora de esta transformación radica en la disminución del área de límite de fase a-$Fe_3C$. La cinética de la formación de la esferoidita no está incluida en los diagramas de transformación isotérmica.

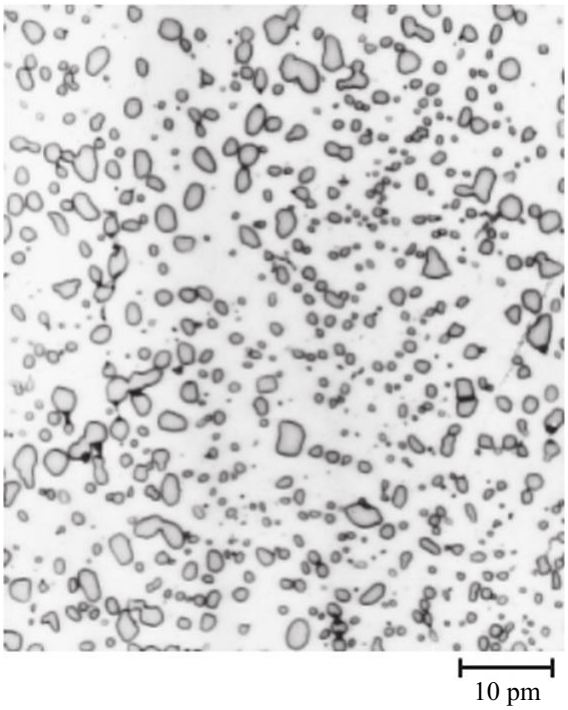



Figura 12.19 Fotomicrografía de un acero con microestructura de esferoidita. Las partículas pequeñas son de cementite y la fase continua es ferrite a. x 1000. (Copyright 1971, United States Steel Corporation).

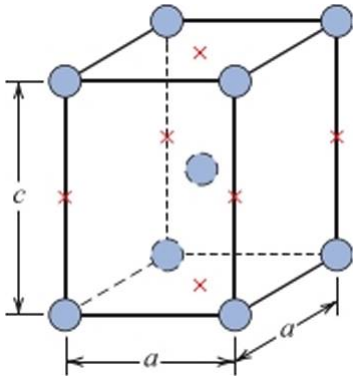



Figura 12.20 Celda unitaria de acero martensítico, tetragonal centrada en el cuerpo, que representa la disposición de los átomos de hierro (círculos) y los lugares ocupados por átomos de carbono (cruces). En esta celda unitaria tetragonal, $c > a$.

*Autoevaíuación 12.1* ¿Qué es más estable, la microestructura de la perlita o la de la esferoidita? ¿Por que?

(Respuesta en www.reverte.com/microsites/callister2e).

## Martensita

martensita

El enfriamiento rápido (o temple) del acero austenizado hasta temperatura próxima a la ambiental, origina otro microconstituyente denominado martensita. Este microconstituyente es el resultado de una transformación adifusional, de estructura monofásica de no equilibrio, que se puede considerar un producto de transformación competitivo con la perlita o la bainita. La transformación martensítica tiene lugar a velocidades de temple muy rápidas, que dificultan la difusión del carbono. Si hubiera difusión se formarían las fases ferrita y cementita.

La transformación martensítica no es bien comprendida. Sin embargo, implica el movimiento cooperativo de un gran número de átomos, en el que sólo hay un pequeño desplazamiento de cada átomo respecto a sus vecinos. Esta transformación significa que la austenita FCC experimenta una transformación polimórfica a martensita tetragonal centrada en el cuerpo (BCT, *Body Centered Tetragonal).* La celda unitaria de esta estructura cristalina (Figura 12.20) es un cubo, alargado en una de sus tres dimensiones, centrado en el cuerpo, y es diferente de la ferrita BCC. Todos los átomos de carbono permanecen como impurezas intersticiales en la martensita y constituyen una solución sólida sobresaturada capaz de transformarse rápidamente en otras estructuras si se calienta a temperaturas que

Figura 12.21 Fotomicrografía de un acero con microestructura martensítica. Los granos en forma de aguja son la fase martensítica y las regiones blancas son de austenita retenida, que no se ha transformado durante el temple rápido, x 1220. (Cortesía de United States Steel Corporation).

comporten una velocidad de difusión aprcciablc. La mayoría de los aceros retienen la estructura martensítica casi indefinidamente a temperatura ambiente.

La transformación martensítica no sólo ocurre en el acero, sino que se presenta en otros sistemas y se caracteriza, en parte, por suponer una transformación adi fusiona!.

Dado que la transformación martensítica no implica difusión, ocurre casi instantáneamente; los granos martensíticos se nuclean y crecen a velocidad muy alta: la velocidad del sonido dentro de la matriz austcnítica. De este modo, a efectos prácticos, la velocidad de transformación de la austenita es independiente del tiempo.

Los granos de martensita tienen la apariencia de láminas o de agujas, como se indica en la Figura 12.21. La fase blanca de la micrografía es austenita (austenita retenida) que no se transforma durante el temple rápido. La martensita puede coexistir con otros constituyentes como por ejemplo la perlita.

Tratándose de una fase de no equilibrio, la martensita no aparece en el diagrama de fases hierro-carburo de hierro (Figura 11.23). Sin embargo, la transformación austenita-martensita está representada en el diagrama de transformación isotérmica. Puesto que la transformación martensítica es instantánea y en ausencia de difusión, en este diagrama presenta unas características distintas a las de las reacciones pcrlítica y bainítica. El inicio de esta transformación se representa por la linca horizontal A/(inicio) (Figura 12.22). Se trazan otras dos líneas horizontales discontinuas denominadas .V/(50%) y ;1/(90%), que indican el porcentaje de transformación de austenita a martensita. Estas líneas están localizadas a temperaturas que dependen de la composición del acero, pero deben ser relativamente bajas para impedir la difusión del carbono.[4] El carácter horizontal y lineal de estas gráficas indica que la transformación martensítica es independiente del tiempo y es sólo función de la temperatura a que la aleación es enfriada rápidamente o templa. Una transformación de este tipo se denomina transformación atérmica.

transformación atérmica

’ La aleación objeto de la Figura 12.21 no es una aleación de hierro-carbono de composición eutectoide. Por otro lado, su temperatura de transformación 100% martensítica se encuentra por debajo de la temperatura ambiente. Dado que la fotomicrografía se ha tomado a temperatura ambiente, hay restos de austenita presentes (es decir, austenita retenida), que no se han transformado en martensita.

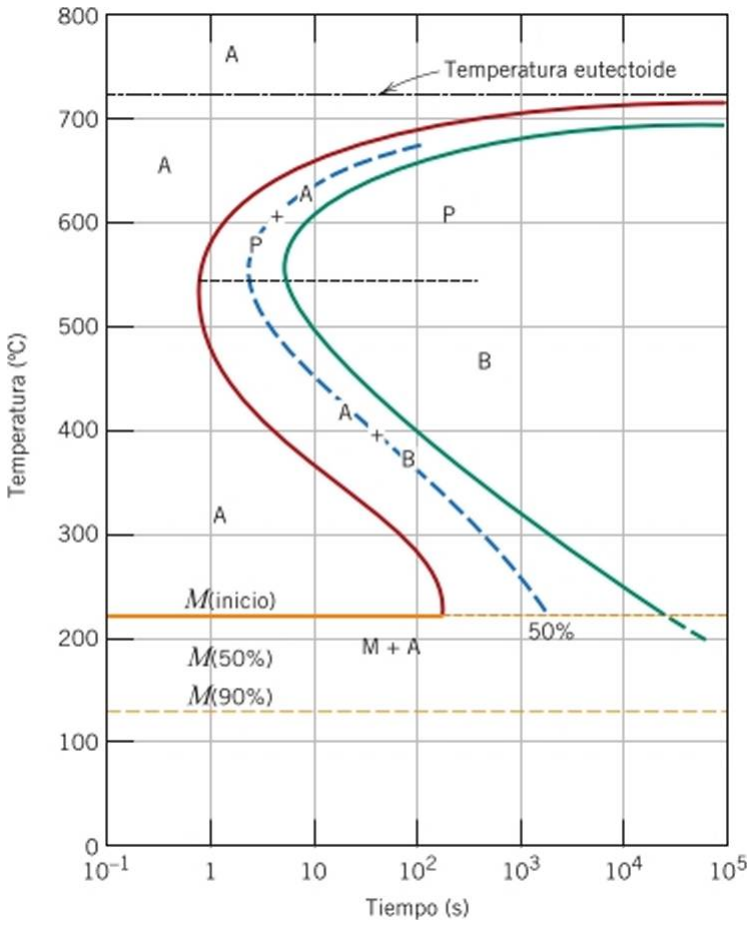



Figura 12.22 Diagrama de transformación isotérmica completa de un acero eutectoide: A. austenita; B, bainita; M, martensita; P. perlita.

Al enfriar un acero de composición eutectoide desde una temperatura superior a 727 °C hasta, p. ej., 165 °C, según el diagrama de transformación isotérmica (Figura 12.22), se aprecia que el 50% de la austenita se transforma inmediatamente; pero al mantenerse a esta temperatura el acero no experimenta transformaciones posteriores.

La presencia de elementos de aleación distintos del carbono, como Cr, Ni, Mo y W, pueden causar significativos cambios en la posición y en la forma de las curvas del diagrama de transformación isotérmica. Estos cambios se traducen en (1) aumento del tiempo para alcanzar la nariz de la transformación austenita-perlita (y también la nariz de la fase proeutectoide, si existe) y (2) la aparición de una nariz propia para la transformación bainítica. Estos cambios se aprecian comparando los diagramas de transformación isotérmica para el acero al carbono y para un acero aleado (Figuras 12.22 y 12.23, respectivamente).

acero al carbono
acero aleado

Los aceros que contienen carbono como único aleante se denominan aceros al carbono, mientras que los aceros aleados contienen apreciables concentraciones de otros elementos, incluyendo los citados en el párrafo anterior. Las Secciones 13.2 y 13.3 aportan más información sobre clasificación y propiedades de aleaciones férricas.

r----------

***Autoevaluación 12.2*** Citar dos diferencias principales entre las transformaciones martensítica y pcrlítica.

(Respuesta en www.reverte.com inicrosites. callistcr2e).

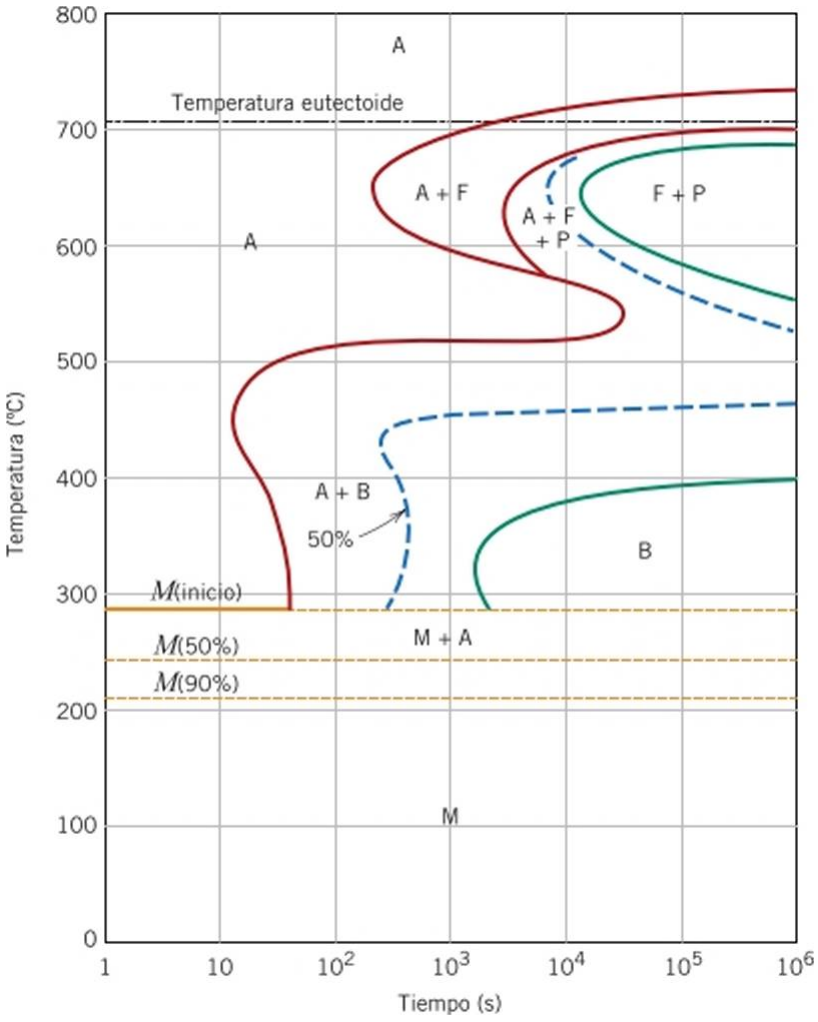



Figura 12.23 Diagrama de transformación isotérmica completa de un acero aleado (tipo 4340): A, austenita; B. bainita; M, martensita; P, perlita; F, ferrita proeutcctoidc. (Adaptación de H. Boyer (Editor), *Atlas of Isothermal Transformation and Cooling Transformation Diagrams,* 1977. Reproducción autorizada por ASM International, Materials Park, OH).

## PROBLEMA RESUELTO 12.3

### Características microestructurales para tres transfrormaciones isotérmicas

Utilizando el diagrama de transformación isotérmica del acero de composición eutectoide (Figura 12.22), especificar la naturaleza de la microestructura resultante (en términos de los microconstituyentes presentes y porcentajes aproximados) de una pequeña probeta sometida a los tratamientos temperatura-tiempo siguientes. Suponer en cada caso que la probeta se ha calentado a 760 °C durante el tiempo suficiente para alcanzar una estructura austenítica homogénea.

(a) Enfriamiento rápido hasta 350 °C, mantenimiento durante $I0^4$ s y temple hasta temperatura ambiente.
(b) Enfriamiento rápido a 250°C, mantenimiento durante 100 s y temple a temperatura ambiente.
(c) Enfriamiento rápido a 650 °C, mantenimiento durante 20 s, enfriamiento rápido a 400°C, mantenimiento durante 10' s y temple a temperatura ambiente.

*Solución*

Las etapas temperatura-tiempo de estos tratamientos están trazadas en la Figura 12.24. En cada caso, el enfriamiento inicial es rápido para prevenir cualquier transformación.

(a) A 350°C la austenita se transforma isotérmicamente en bainita: esta reacción empieza a los 10 s y termina a los 500 s. Por tanto, a los $I0^4$ s el 100% de la probeta es bainita y no ocurre

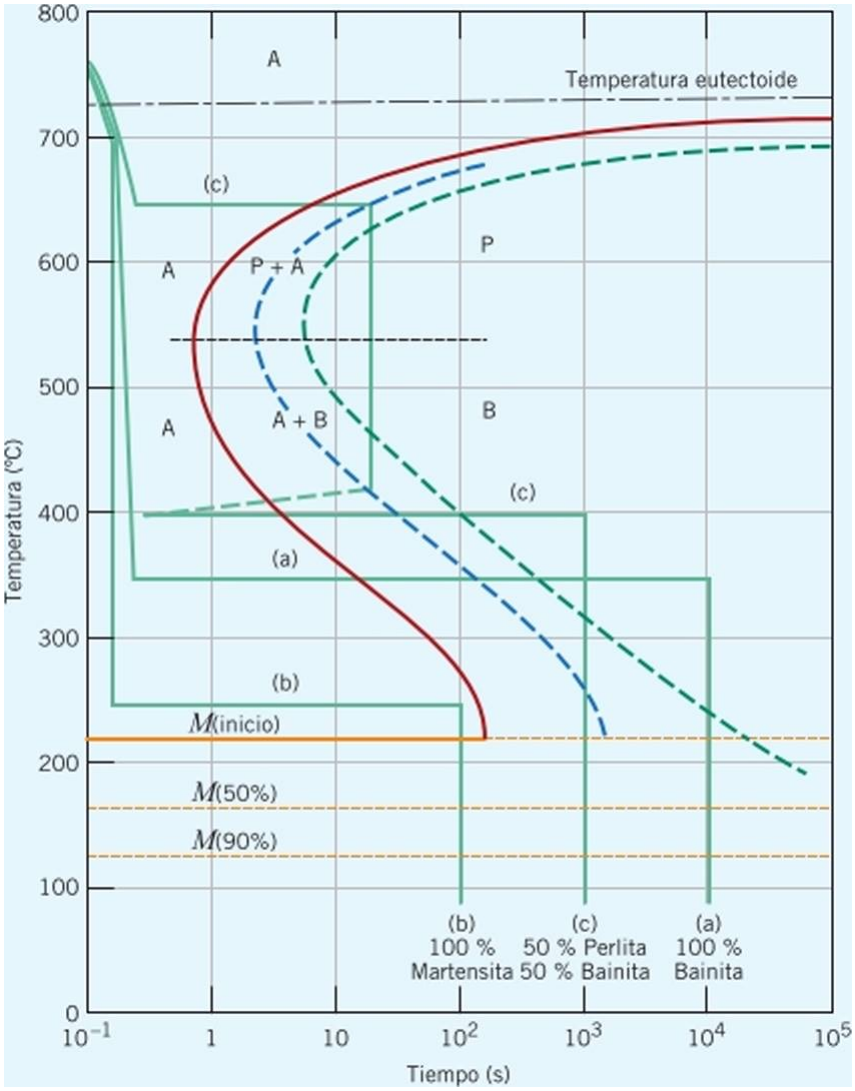



Figura 12.24 Diagrama de transformación isotérmica de un acero eutectoide y los tratamientos térmicos (a), (b) y (c) del Problema Resuelto 12.3.

transformación posterior, aunque a continuación la cuna del enfriamiento pase por la zona de transformación martcnsítica.

(b) La transformación bainítica, a 250°C, empieza después de 150 s, por este motivo después de 100 s la probeta mantiene el 100% de austenita. Al enfriar esta probeta a 215°C la austenita, de manera progresiva, empieza a transformar instantáneamente en martcnsita. Al llegar a la temperatura ambiente casi el 100% de la microestructura es martensítica.

(c) En la transformación isotérmica a 650 °C, la perlita empieza a formarse a los 7 s y después de 20 s aproximadamente el 50% de la probeta se ha transformado en perlita. El enfriamiento rápido hasta 400°C está indicado por la línea vertical y durante este enfriamiento prácticamente no hay transformación de la austenita, aunque se crucen las zonas de transformación perlifica y bainítica. A 400°C se empieza a contar el tiempo a partir de 0 y después de 10' s a esta temperatura el 100% de la austenita transforma nuevamente en bainita. Al templar desde este punto hasta temperatura ambiente, no ocurre ningún cambio microestructural. Por este motivo la microestructura final a temperatura ambiente consiste en 50% de perlita y 50% de bainita.

*Autoevaluación 12.3* Dibujar el diagrama de transformación isotérmica de un acero al carbono de composición eutectoide (Figura 12.22) y luego diseñar y trazar una trayectoria de temperatura-tiempo que produzca 100% de perlita fina.

(Respuesta en www.reverte.com microsites callister2e).

## 12.6 DIAGRAMAS DE TRANSFORMACIÓN POR ENFRIAMIENTO CONTINUO

**diagrama de transformación por enfriamiento continuo**

En la práctica los tratamientos isotérmicos son difíciles de llevar a cabo porque una aleación debe enfriarse rápidamente desde la temperatura superior a la eutectoide y mantenerse a elevada temperatura. La mayoría de los tratamientos térmicos del acero implican enfriamiento continuo de la muestra hasta temperatura ambiente. Un diagrama de transformación isotérmico sólo es válido en condiciones de temperatura constante y debe modificarse si las transfonnaciones ocurren a temperaturas que cambian continuamente. En los enfriamientos continuos los tiempos requeridos para que la reacción empiece y termine se alargan. De este modo el diagrama isotérmico se desplaza en el sentido que necesita más tiempo y menos temperatura, como indica la Figura 12.25 para un acero eutectoide. La representación gráfica de las cunas de inicio y fin de la transformación se denominan diagramas de transformación por enfriamiento continuo (TEQ. La velocidad de enfriamiento se puede controlar modificándola en función del medio de enfriamiento. En la Figura 12.26 se superponen dos

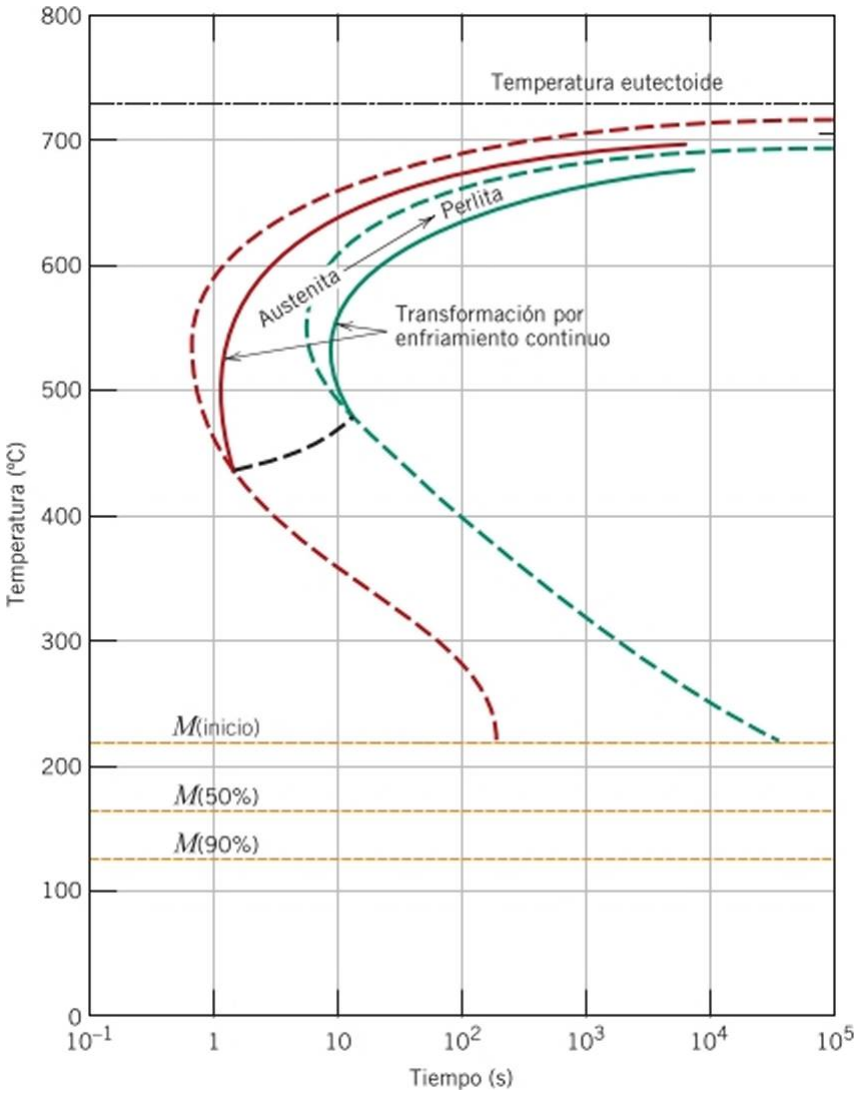



Figura 12.25 Superposición de diagramas de transformación isotérmica y de enfriamiento continuo para un acero eutectoide. (Adaptación de II. Boyer (Editor), *Atlas of Isothermal Transformation and Cooling Transformation Diagrams.* 1977. Reproducción autorizada por ASM International, Materials Park, OH).

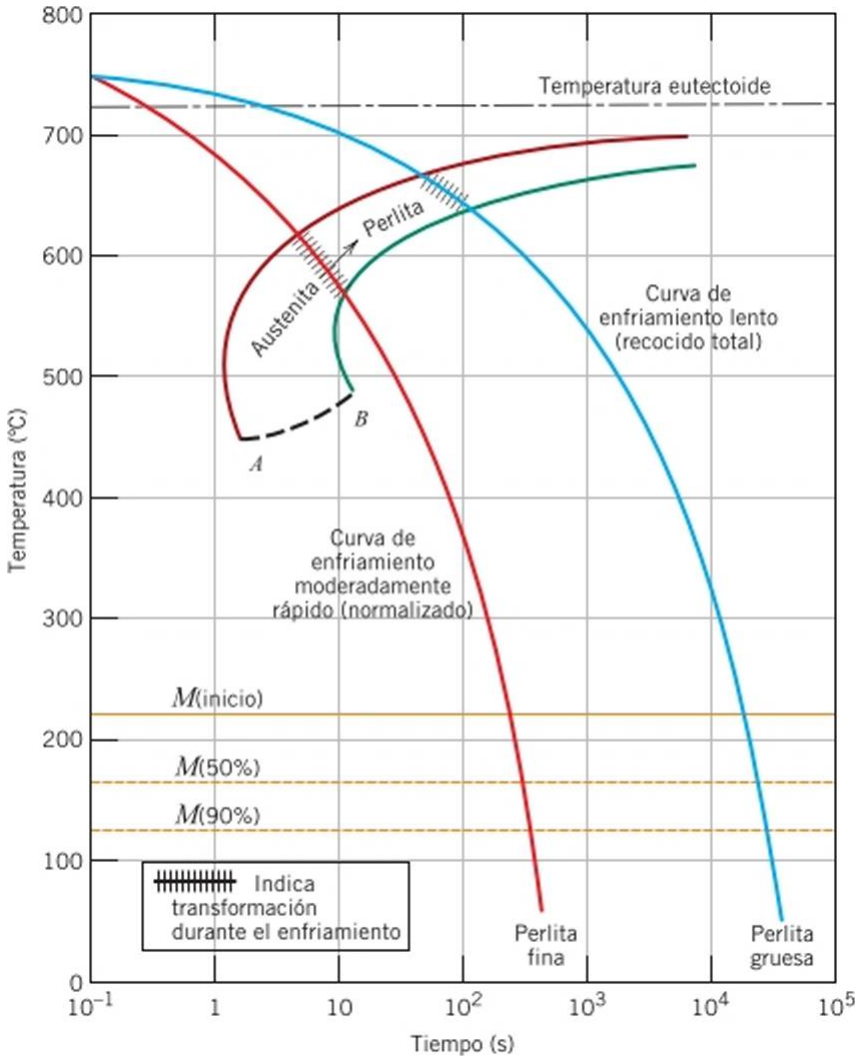



Figura 12.26 Curvas de enfriamiento moderadamente rápido y lento, superpuestas sobre un diagrama de transformación por enfriamiento continuo de un acero eutcctoide.

curvas de enfriamiento correspondientes al acero eutcctoide, una moderadamente rápida y otra lenta. La transformación se inicia en el tiempo indicado por la intersección de la gráfica del enfriamiento con la del inicio de la reacción y termina una vez cruzada la curva de final de transformación. Los productos microestructurales de las curvas de enfriamiento de la Figura 12.26 son perlita fina y gruesa, respectivamente.

La bainita normalmente no se forma al enfriar un acero al carbono de modo continuo hasta la temperatura ambiente, ya que toda la austenita se transforma, con el tiempo, en perlita y ésta no evoluciona hacia bainita. pues la región que representa la transformación austenita-perlita termina justamente por debajo de la nariz de la curva *AB* (Figura 12.26). En todas las curvas de enfriamiento que cruzan la linca *AB* de la Figura 12.26 la transformación cesa en el punto de intersección; al continuar enfriando, la austenita que no ha reaccionado empieza a transformarse en martensita al cruzar la linea A/(inicio).

Observando la representación de la transformación martensítica, las líneas ;!/(inicio), M(50%) y ;1/(90%) corresponden a las mismas temperaturas, tanto en los diagramas isotérmicos como en los de enfriamiento continuo. Esta situación se verifica al comparar las Figuras 12.22 y 12.25, referidas a un acero de composición eutcctoide.

En el enfriamiento continuo del acero existe una velocidad crítica, que representa la velocidad de temple mínima para generar una estructura totalmente martensítica. Esta velocidad crítica de enfriamiento, incluida en el diagrama de transformación por enfriamiento continuo de la Figura 12.27, roza la nariz donde empieza la transformación perlítica. La figura indica que a velocidades de temple mayores que la crítica, sólo se forma martensita, y también indica que existe un tramo de velocidades de enfriamiento en el que se forman

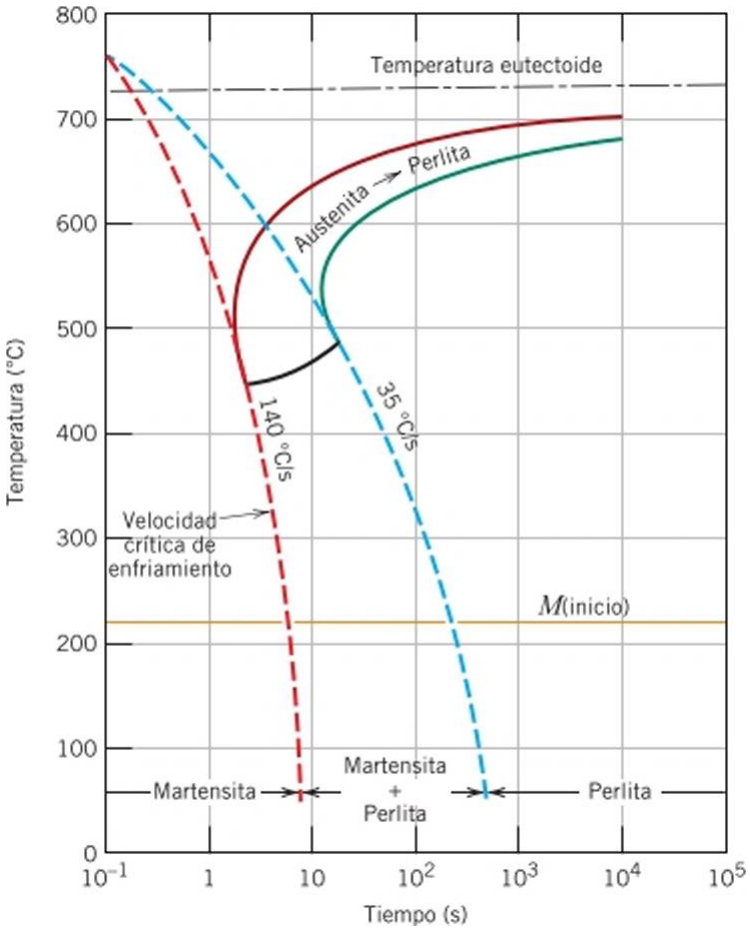



Figura 12.27 Curvas de enfriamiento superpuestas sobre un diagrama de transformación por enfriamiento continuo para un acero eutectoide, mostrando la influencia de la velocidad de enfriamiento en la microcstructura final.

tanto perlita como martensita. Finalmente, se puede apreciar que sólo se genera estructura perlítica a velocidades de enfriamiento lentas.

El carbono y los otros elementos de aleación cambian el aspecto de la gráfica de transformación perlítica (también la fase proeutectoide) y bainítica, alargando el tiempo y disminuyendo la velocidad crítica de enfriamiento. En efecto, una de la razones para alear los aceros estriba en facilitar la formación de martensita o en posibilitar estructuras totalmente martensíticas en secciones relativamente gruesas. La Figura 12.28 muestra el diagrama de transformación por enfriamiento continuo del mismo acero cuyo diagrama de transformación isotérmica está representado en la Figura 12.23. La presencia de la nariz bainítica explica la posibilidad de formar bainita por enfriamiento continuo. Las curvas de enfriamiento trazadas en la Figura 12.28 indican la velocidad de enfriamiento crítico y la influencia de la velocidad de enfriamiento en la curva de transformación y en la microestructura final.

La velocidad de enfriamiento crítico disminuye, incluso, por la presencia de carbono. En efecto, el acero al carbono con menos de 0,25% C en peso normalmente no se trata térmicamente para obtener martensita, ya que las velocidades de temple tan rápidas no son factibles en la práctica. Otros elementos de aleación particularmente efectivos para la susceptibilidad del acero al tratamiento térmico son el cromo, el níquel, el molibdeno, el manganeso, el silicio y el tungsteno; sin embargo, estos elementos deben estar disueltos en la austenita en el momento del temple.

En resumen, los diagramas de transformación isotérmica y de enfriamiento continuo son, en cierto modo, diagramas de fases a los que se ha añadido el parámetro tiempo. Se obtienen experimentalmente para una aleación de composición específica y las variables son la temperatura y el tiempo. Estos diagramas permiten predecir la microestructura después de un tratamiento que incluya mantener la temperatura constante durante un período de tiempo y después de un tratamiento térmico con enfriamiento continuo, respectivamente.

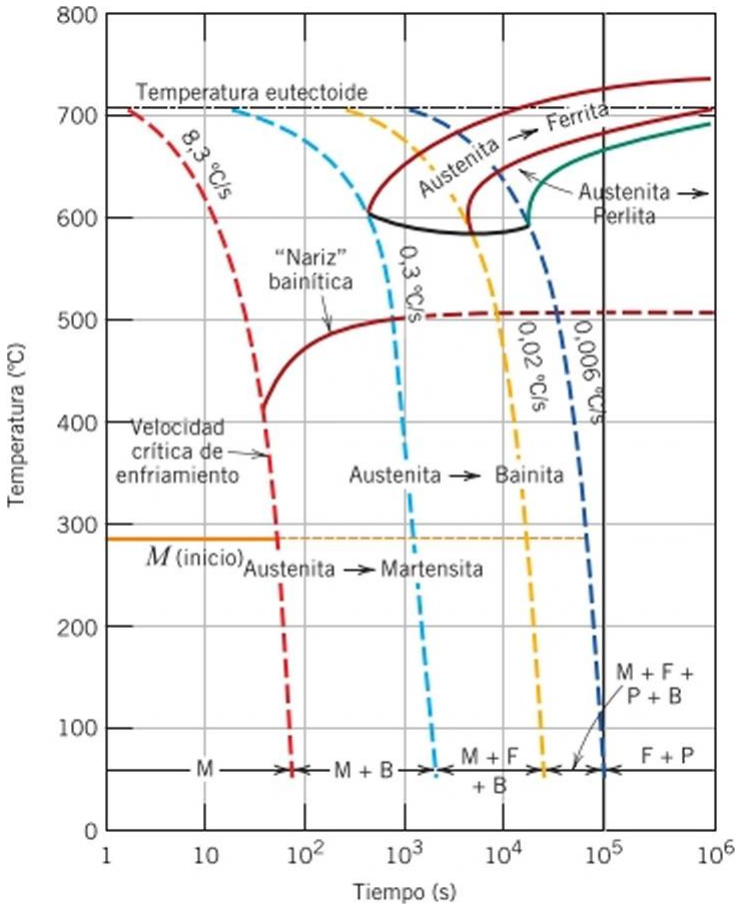



Figura 12.28 Curvas de enfriamiento superpuestas sobre un diagrama de transformación por enfriamiento continuo para un acero aleado (tipo 4340), mostrando la influencia de la velocidad de enfriamiento en la microcstructura final. (Adaptación de H. E. McGannon (Editor), *The Making, Shaping and Treating of Steel,* 9ª edición, United Slates Steel Corporation, Pittsburgh, 1971, p. 1096).

*Autoevaluación 12.4* Describir brevemente el tratamiento térmico de enfriamiento continuo que se utiliza para convertir un acero 4340 de (bainita y martensita) en (ferrita y perlita).

(Respuesta en www.reverte.com microsites.callistcr2c).

## 12.7 COMPORTAMIENTO MECÁNICO DE ACEROS AL CARBONO

En este apartado se discute el comportamiento mecánico de los aceros al carbono con perlita fina, perlita gruesa, esferoidita, bainita y martensita, y también la relación entre la microestructura y las propiedades mecánicas. Para todas las microestructuras, salvo para martensita, se puede considerar que existen dos fases (ferrita y cementita) y se propone un análisis de la relación entre la microestructura y diversas propiedades mecánicas para estos materiales.

### Perlita

La cementita es mucho más dura y frágil que la ferrita. Por este motivo al aumentar la fracción de $Fe_3C$ en un acero, mientras permanecen constantes los otros elementos microestructurales, resulta un material más duro y resistente. En la Figura 12.29a se representa gráficamente la resistencia a tracción, el límite elástico y la dureza en función del porcentaje en peso de carbono (o, de manera equivalente, en función del porcentaje de $Fc_3C$) para aceros que contienen perlita fina. Los tres parámetros mecánicos aumentan con el incremento de la concentración de carbono. Puesto que la cementita es más frágil, al aumentar su contenido disminuye la ductilidad y la tenacidad (o energía al impacto). Estos efectos para el mismo acero con perlita fina se indican en la Figura 12.29b.

Los espesores de las capas de ferrita y de cementita también influyen en el comportamiento mecánico del material. La perlita fina es más dura y resistente que la perlita gruesa,

(ω· N) ρoζ! opediu! ejäjaug




ipuug ez9jna




uçiooejj e epu9!s1s9j X 001}sç!9 91ı1ɹoɯ

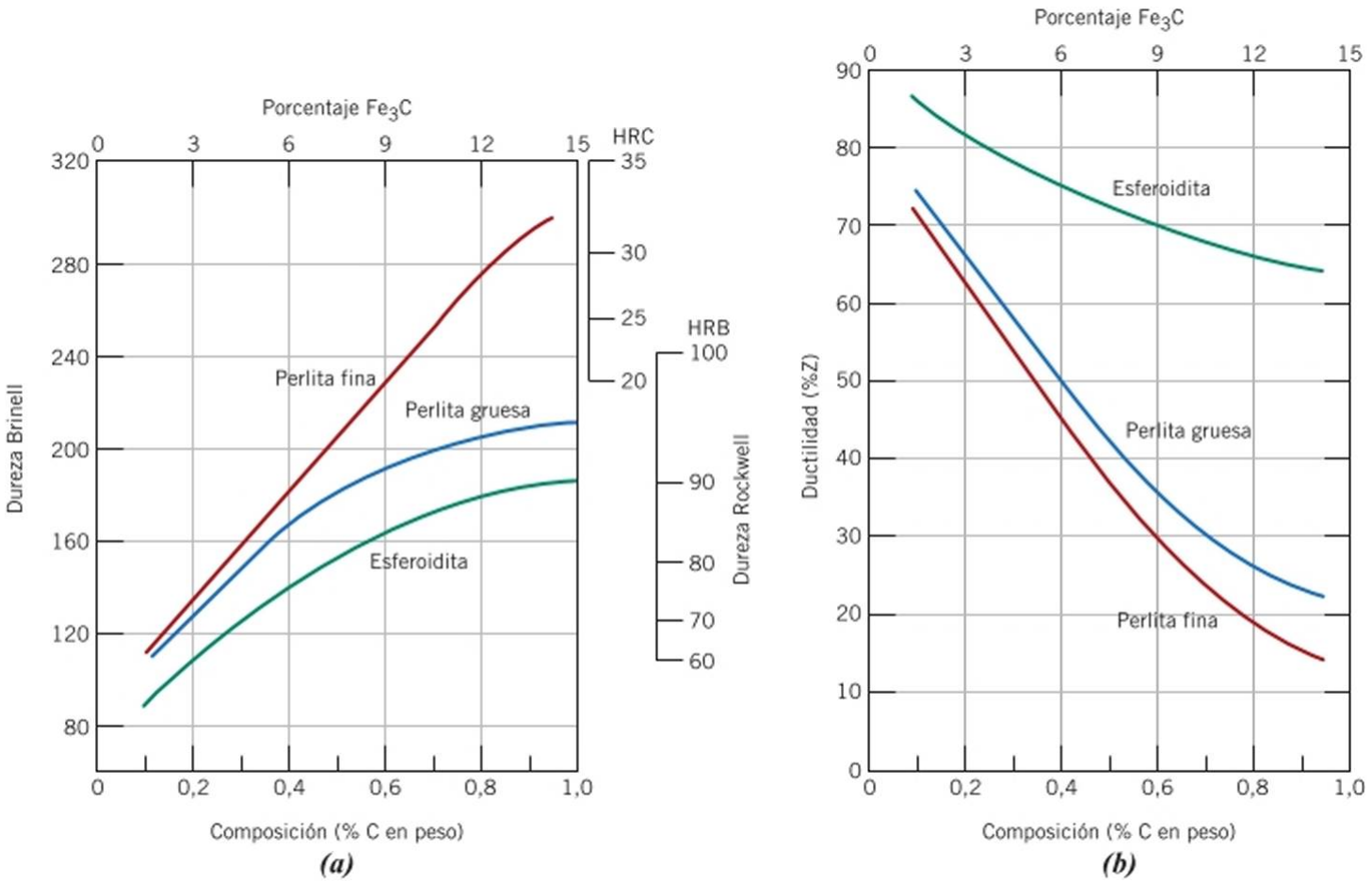



Figura 12.30 *(a)* Durezas Brinell y Rockwell frente al contenido en carbono de un acero con microestructura de perlita gruesa y esferoidita. *(b)* Ductilidad (%Z) en función del contenido en carbono de un acero con microestructura de perlita gruesa y esferoidita. (Datos de *Metals Handbook: Heat Treating.* Vol 4, 9ª edición, V. Masseria (Director Editorial), 1981. Reproducción autorizada por ASM International, Materials Park, OH).

como indica la representación gráfica de la dureza frente a la concentración de carbono (Figura 12.30«).

La razón de este comportamiento radica en los fenómenos que ocurren en los límites de fase «-$Fe_3C$. En primer lugar, hay un alto grado de adherencia entre estas dos fases en el límite, por tanto, la resistencia y la rigidez de la fase cementita restringe la deformación de la fase ferrita, más blanda, en las regiones adyacentes al límite. Así, la cementita refuerza a la ferrita. Este grado de reforzamiento es más elevado en la perlita fina porque es mayor la superficie de límites de fase por unidad de volumen del material. Además, los límites de fase actúan como barrera para el movimiento de dislocaciones del mismo modo que los límites de grano (Sección 9.8). En la perlita fina, y durante la deformación plástica, las dislocaciones deben cruzar más límites de fase que en la perlita gruesa. De este modo el mayor refuerzo y restricción del movimiento de las dislocaciones en la perlita fina se traducen en mayor dureza y resistencia mecánica.

La perlita gruesa es más dúctil que la perlita fina, como se ilustra en la Figura 12.306, que indica el porcentaje de estricción en función del contenido en carbono para ambas microestructuras. Este comportamiento es consecuencia de la mayor restricción de la perlita fina a la deformación plástica.

## Esferoidita

Otros aspectos de la microestructura están relacionados con la forma y la distribución de las fases. Así, la fase cementita presenta diferencias muy claras en las microcstructuras perlita y esferoidita (Figuras 12.15 y 12.19). Los aceros con microestructura pcrlítica tienen valores de dureza y resistencia superiores a los aceros con esferoidita. La Figura 12.30«

compara la dureza en función del porcentaje de carbono en las estructuras perlítica y esferoidita y demuestra la afirmación anterior. De nuevo, este comportamiento se explica en términos del refuerzo conseguido por la mayor dificultad de movimiento de las dislocaciones a través de los límites fcrrita-ccmcntita. Existen menos superficies de límite de fase por unidad de volumen en la esferoidita y, consiguientemente, la deformación plástica no está tan impedida, lo que origina un material relativamente blando. De hecho, de todos los aceros, los más blandos y menos resistentes, tienen microestructuras de esferoidita.

Los aceros esferoidizados, como era de esperar, son extremadamente dúctiles, mucho más que los de perlita fina o gruesa (Figura 12.30/?). Además, son notablemente tenaces porque las grietas sólo encuentran una muy pequeña fracción de partículas de cementita frágil y propagan a través de la matriz ferrítica dúctil.

## Bainita

Los aceros bainíticos son más duros y resistentes que los pcrliticos porque tienen una estructura más fina a base de pequeñas partículas de $Fe_3C$ y ferrita; por este motivo presentan una interesante combinación de resistencia y ductilidad. Las Figuras 12.31« y 12.31/? muestran, respectivamente, la influencia de la temperatura de transformación en la resistcncia/dureza y en la ductilidad de un acero cutcctoidc. Los intervalos de temperatura en que se forman perlita y bainita (del diagrama de transformación isotérmico de la Figura 12.18) se han anotado en la parte superior de las Figuras 12.31« y 12.31/?.

## Martensita

De las diferentes microestructuras que se pueden formar para un acero determinado, la martensita es la más dura y resistente y, por tanto, la menos dúctil (de hecho, la ductilidad es prácticamente inexistente). La dureza de estos aceros depende del contenido en carbono, como se muestra en la Figura 12.32, en la que están representados los valores de la dureza de la martensita y de la perlita en función del porcentaje en carbono, para aceros cuyo contenido en carbono sea superior al 0,6% en peso. En contraste con los aceros pedí ticos, la resistencia y la dureza de la martensita se cree que no están relacionadas con la microestructura. Estas propiedades se explican mejor por la efectividad de los átomos de carbono intersticial para trabar las dislocaciones (como un efecto de la solución sólida. Sección 9.9) y los relativamente pocos sistemas de deslizamiento (para desplazar las dislocaciones) de la estructura BCT.

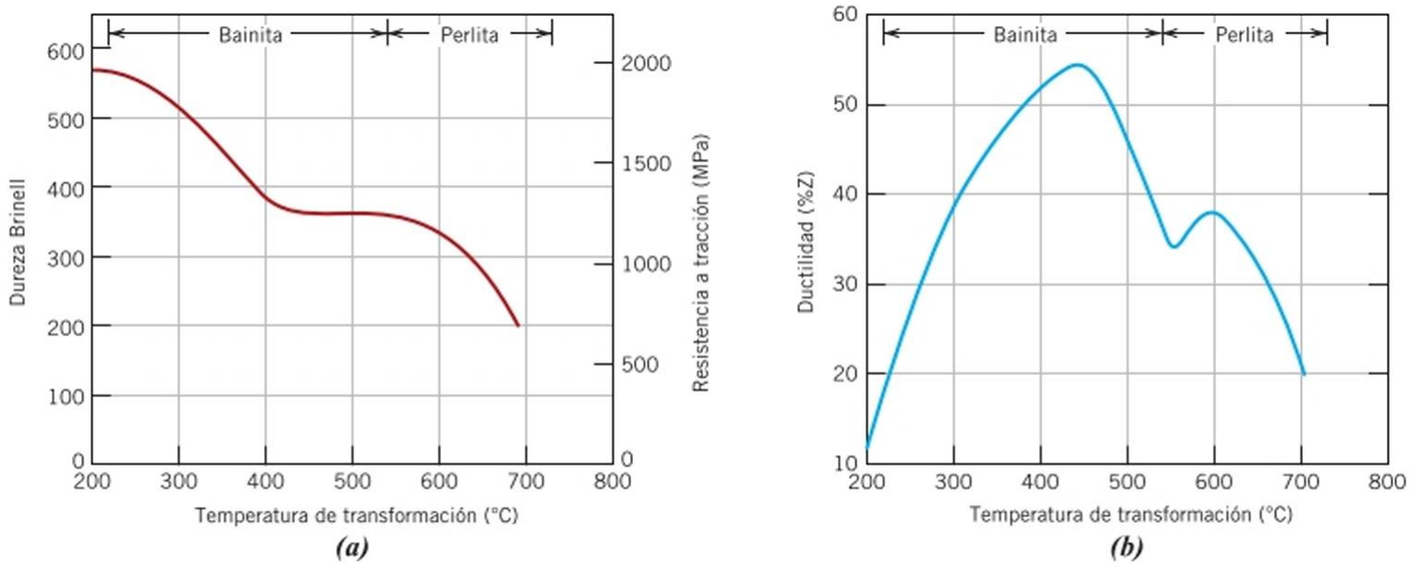



Figura 12.31 («) Dureza Brinell y resistencia a tracción y (/?) ductilidad (%Z) a temperatura ambiente, en función de la temperatura de transformación isotérmica para un acero cutcctoidc, en un intervalo de temperaturas en el que se forman bainita y perlita. [Figura («) adaptada de E. S. Davenport, "Isothermal Transformation in Steel", *Trans. ASM,* 27. 1939, p. 847. Reproducción autorizada por ASM International, Materials Park, OH)].

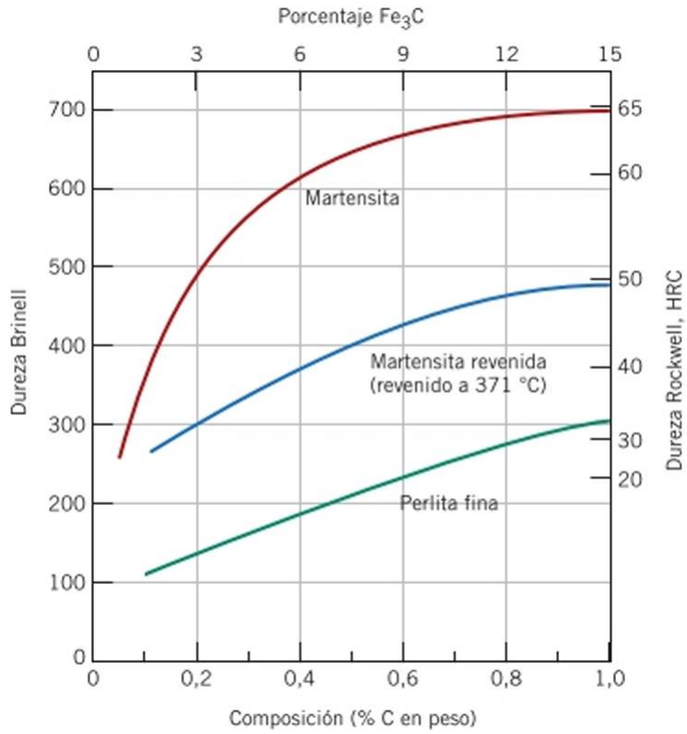



Figura 12.32 Dureza del acero (a temperatura ambiente) en función del contenido en carbono, para acero martensítico, acero martensita revenida (revenido a 371 °C) y acero pcrlítico. (Adaptación de Edgar C. Bain, *Functions of the Alloying Elements in Steel.* 1939.- y R. A. Grange, C. R. Hribal y L. F. Porter, *Metall. Trans. A,* Vol. 8A. Reproducción autorizada por ASM International, Materials Park, OH).

La austenita es ligeramente más densa que la martensita y, por tanto, el volumen aumenta durante la transformación de fases asociada al temple. En consecuencia, el temple rápido de piezas relativamente grandes puede producir grietas debido a las tensiones internas, y este problema resulta especialmente importante si el contenido en carbono del acero es superior al 0,5% en peso.

***Autoevaluación 12.5*** Ordenar, de mayor a menor, las siguientes aleaciones hierro-carbono y microestructuras asociadas según su resistencia a tracción:

0,25% C en peso con esferoidita
0,25% C en peso con perlita gruesa
0,6% C en peso con perlita fina
0,6% C en peso con perlita gruesa

Justificar el orden dado.

***Autoevaluación 12.6*** Para un acero eutectoide, describir el tratamiento isotérmico necesario para producir una muestra que tenga una dureza de 93 HRB.

(Respuestas en www.reverte.com microsites callister2e).

## 12.8 MARTENSITA REVENIDA

La martensita resultante directamente del temple es muy dura y muy frágil y, por tanto, inservible para la mayoría de las aplicaciones. Además, las tensiones internas introducidas durante el temple ejercen un efecto debilitador. La ductilidad y la tenacidad de la martensita deben incrementarse, así como se han de reducir las tensiones internas, mediante el tratamiento térmico conocido como *revenido.*

El revenido se lleva a cabo calentando el acero martensítico a una temperatura inferior a la eutectoide durante un período de tiempo específico. Normalmente el revenido se realiza calentando entre 250 y 650 °C; sin embargo, las tensiones internas se pueden eliminar a tempe-

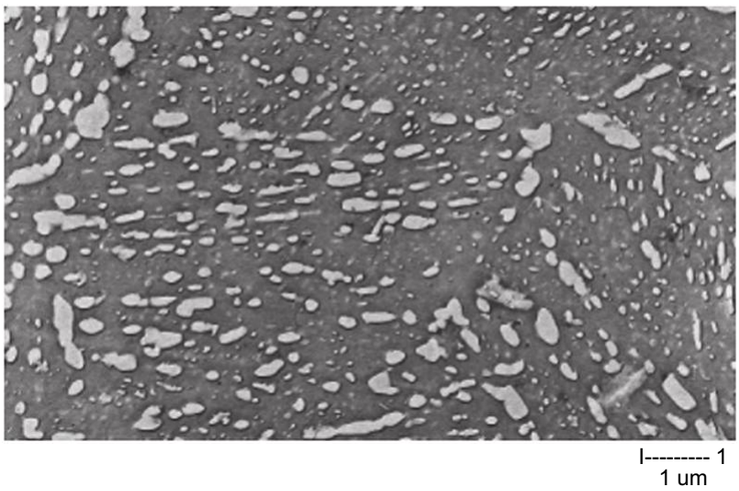



Figura 12.33 Micrografia electrónica de martensita revenida a 594 °C. Las partículas pequeñas son de cementila y la matriz es de ferrila *a.* *9300 (Copyright 1971, United States Steel Corporation),

martensita revenida

raturas tan bajas como 200 °C. Durante el tratamiento térmico de revenido se puede conseguir, por un proceso de difusión, la formación de martensita revenida, según la reacción

Reacción de transformación de martensita a martensita revenida

$$\text{martensita (monofásica, BCT)} \longrightarrow \text{martensita revenida (fases « + } Fe_3C) \quad (12.20)$$

donde la martensita monofásica BCT, sobresaturada de carbono, se transforma en martensita revenida, compuesta por las fases estables ferrita y cementita, según se indica en el diagrama de fases hierro-carburo de hierro.

La microestructura de la martensita revenida consiste en una dispersión uniforme de partículas extremadamente pequeñas de cementita, embebidas en una matriz continua ferrítica. Es una estructura parecida a la esferoidita excepto en el tamaño, que es mucho más pequeño. La micrografía electrónica de la Figura 12.33 muestra la microestructura de la martensita revenida a grandes aumentos.

La martensita revenida es casi tan dura y resistente como la martensita, pero algo más dúctil y tenaz. Por ejemplo, la representación de la dureza frente al contenido en C (% en peso) de la Figura 12.32, incluye una cun a para martensita revenida. La dureza y la resistencia se explican por la gran superficie de límite de fase por unidad de volumen existente a causa de las diminutas y numerosas partículas de cementita. De nuevo, la fase cementita refuerza la matriz ferritica mediante los límites, que también actúan como barrera para el movimiento de las dislocaciones durante la deformación plástica. La fase ferrita continua también es muy dúctil y relativamente tenaz y aporta estas dos propiedades a la martensita revenida.

El tamaño de las partículas de cementita influye en el comportamiento mecánico de la martensita revenida. Así, incrementando el tamaño de las partículas, decrece el área de los límites de fase y, por consiguiente, resulta un material más blando y menos resistente, ya que es más dúctil y tenaz. Además, el revenido determina el tamaño de las partículas de cementita. Las variables de este tratamiento térmico son la temperatura y el tiempo, y la mayoría de los tratamientos de revenido se realizan a temperatura constante. Puesto que la transformación de la martensita a martensita revenida está vinculada a la difusión del carbono, un incremento de temperatura en este proceso acelera la difusión, la velocidad de crecimiento de las partículas de cementita y, por consiguiente, la velocidad de ablandamiento. La Figura 12.34 refleja la relación de la resistencia, el límite elástico y la ductilidad con la temperatura de revenido para un acero aleado. Antes del revenido, el material ha sido templado en aceite para generar una estructura martcnsítica y el tiempo de permanencia de cada temperatura de revenido ha sido de I h. Los datos de revenido del acero suelen ser suministrados por el fabricante.

La Figura 12.35 muestra la dependencia de la dureza con el tiempo a varias temperaturas distintas para un acero cutcctoidc templado en agua; el tiempo se expresa en la escala

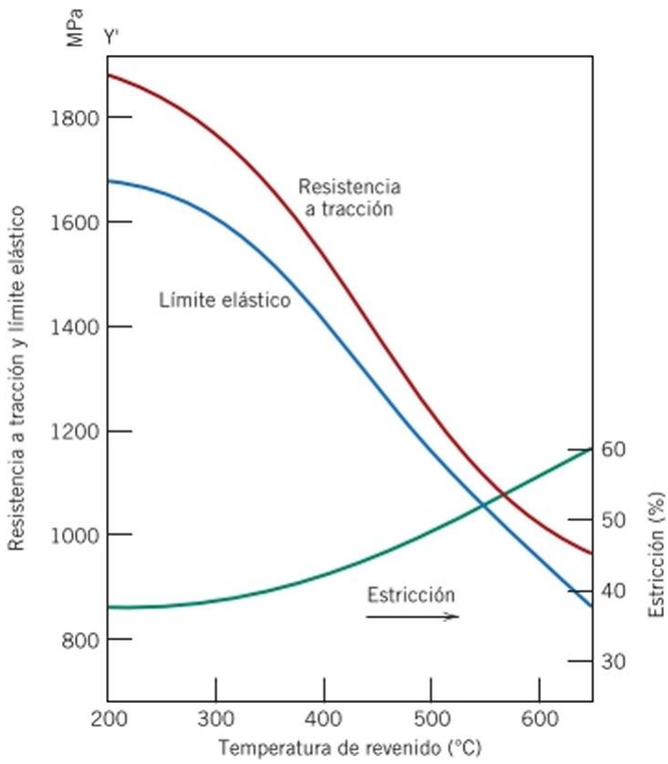



Figura 12.34 Resistencia a tracción, limite elástico y ductilidad (%Z) a temperatura ambiente, en función de la temperatura de revenido, para un acero (tipo 4340) templado en aceite. (Adaptación de F.dgar C. Bain, *Functions of the Alloying Elements in Steel,* 1939. Reproducción autorizada por ASM International, Materials Park, OH).

logarítmica. Un incremento de tiempo repercute disminuyendo la dureza, que corresponde al crecimiento y a la coalescencia de las partículas de cementita. A temperaturas próximas a la eutectoide (700°C) y después de varias horas, se obtiene esferoidita (Figura 12.19) con grandes esferoides de cementita embebidos dentro de una fase continua de ferrita. Por consiguiente, la martensita sobrerrevenida es relativamente blanda y dúctil.

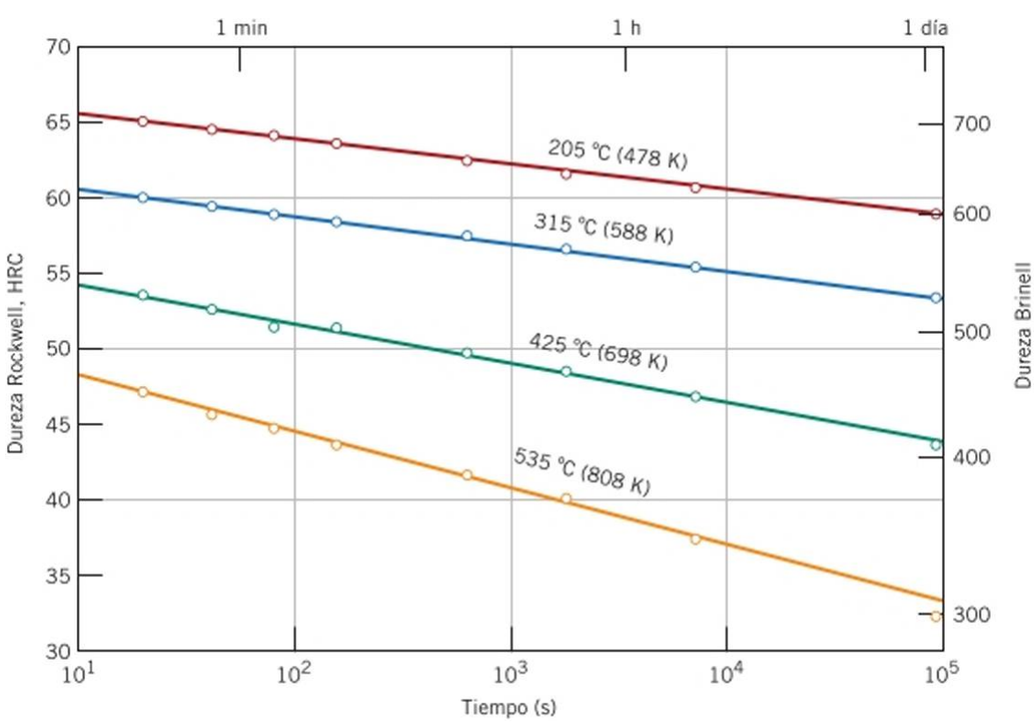



Figura 12.35 Dureza (a temperatura ambiente) en función del tiempo de revenido, para un acero eutectoide (1080) templado en agua. (Adaptación de F.dgar C. Bain, *Functions of the Alloying Elements in Steel,* ASM, 1939, p. 233).

*Autoevaluación 12.7* Un acero se templa en agua a temperatura ambiente desde una temperatura dentro de la región austenítica, para formar martensita; la aleación es posteriormente revenida a una temperatura elevada, que se mantiene constante.

**(a)** Realizar un esquema que muestre cómo varía la ductilidad a temperatura ambiente con el logaritmo del tiempo de revenido a esa temperatura elevada. (Identificar los ejes).

**(b)** Superponer y designar en el mismo gráfico el comportamiento a temperatura ambiente resultado del revenido a una temperatura más alta y explicar brevemente la diferencia de comportamiento en estas dos temperaturas.

(Respuesta en www.rcvcrte.com/microsites/callister2e).

En algunos aceros el revenido provoca disminución de la tenacidad, determinada mediante la resistencia al impacto (Sección 10.6), a causa de \&*fragilización de revenido*. Este fenómeno ocurre cuando el acero se reviene a temperaturas superiores a 575 °C y se enfría lentamente hasta temperatura ambiente, o bien para revenidos a temperaturas comprendidas entre 375 y 575 °C. Los aceros susceptibles de mostrar fragilización de revenido contienen aprcciablcs porcentajes de elementos de aleación como manganeso, níquel o cromo y, además, pequeñas concentraciones de una o más impurezas como antimonio, fosforo, arsénico y estaño. La presencia de estos elementos aleantes y de las impurezas traslada la transición frágil-dúctil a elevadas temperaturas, de modo que a temperatura ambiente el acero se halla en la condición frágil de esta transición. Se ha observado que la propagación de grietas en estos materiales fragilizados es *intergranular* (Figura 10.7), de modo que la rotura ocurre a lo largo de los limites de grano de la fase precursora austenítica. Por otro lado, los elementos de aleación y las impurezas del acero se segregan preferentemente en estos límites de grano.

La fragilidad de revenido se puede prevenir por (1) control de composición o (2) calentamiento por encima de 575 °C o por debajo de 375 °C, seguido de temple a temperatura ambiente. Además, la falta de tenacidad de un acero fragilizado se puede subsanar calentando a temperaturas próximas a 600°C y enfriando rápidamente hasta temperaturas inferiores a 300 °C.

## 12.9 REVISIÓN DE TRANSFORMACIONES DE FASE Y PROPIEDADES MECÁNICAS DE LOS ACEROS

En este capítulo se han comentado las diversas microcstructuras de los aceros que se pueden obtener en función de los tratamientos térmicos. La Figura 12.36 resume las etapas de

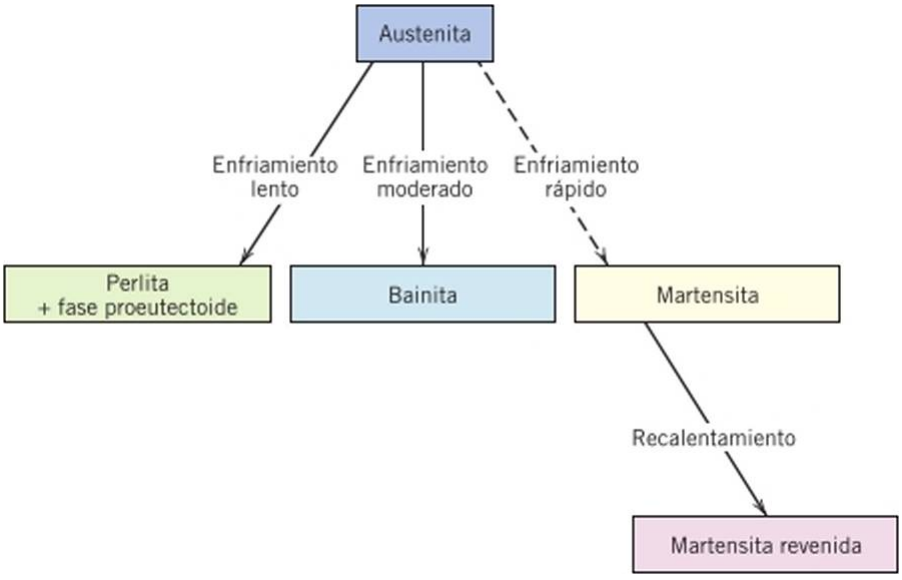



Figura 12.36 Transformaciones posibles en la descomposición de la austenita. Las flechas continuas indican transformaciones con difusión y las flechas discontinuas indican transformaciones adifusionales.

Tabla 12.2 Microestructuras y propiedades mecánicas para aleaciones hierro-carbono.

| Microconstituyente | Fases presentes | Disposición fases | Propiedades mecánicas (relativas) |
|---|---|---|---|
| Esferoidita | Fcrrita *a* + $Fe_3C$ | Partículas esféricas de $Fe_3C$ relativamente pequeñas en matriz de ferrita *a* | Blando/a y dúctil |
| Perlita gruesa | Ferrita *a* + $Fe_3C$ | Capas alternas de ferrita « y $Fe_3C$ relativamente gruesas | Más duro/a y resistente que esferoidita, pero no tan dúctil |
| Perlita fina | Ferrita *a* + $Fe_3C$ | Capas alternas de ferrita *a* y $Fe_3C$ relativamente delgadas | Más duro/a y resistente que perlita gruesa, pero no tan dúctil |
| Bainita | Ferrita *a* + $Fe_3C$ | Partículas muy finas y alargadas de $Fe_3C$ en matriz de ferrita | Más duro/a y resistente que perlita; menos duro/a y más dúctil que martensita |
| Martensita revenida | Ferrita *a* + $Fe_3C$ | Partículas esferoidales muy pequenas de $Fc_3C$ en matriz de ferrita« | Resistente, no tan duro/a como martensita, pero mucho más dúctil |
| Martensita | Monofásico/a, tetragonal centrado/a en el cuerpo | Granos en forma de aguja | Muy duro/a y muy frágil |

transformación que conducen a las diferentes microestructuras. Aquí se supone que perlita, bainita y martensita se forman como resultado de tratamientos de enfriamiento continuo; además, la formación de la bainita sólo es posible en aceros aleados, no en aceros al carbono.

Las características microcstructuralcs y las propiedades mecánicas de los diversos microconstituyentes de la aleación hierro-carbono están recogidas en la Tabla 12.2.

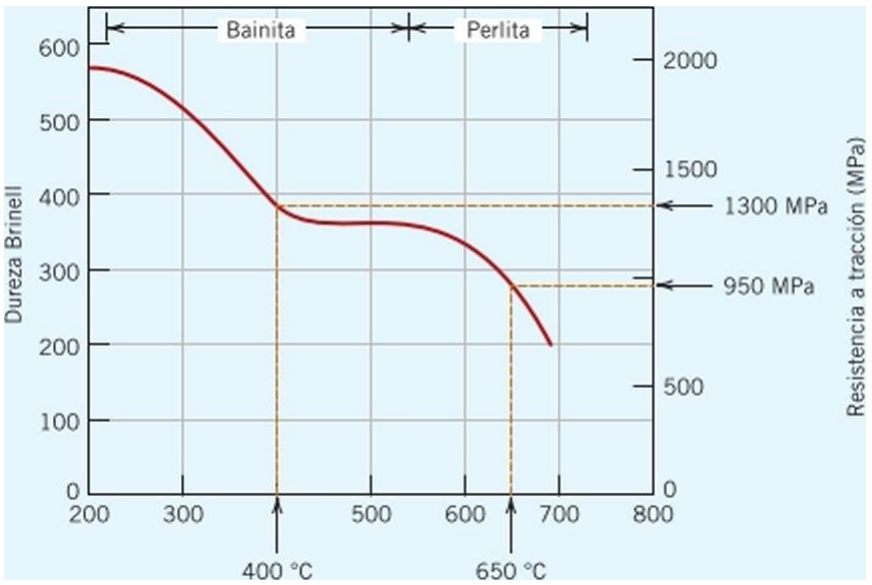
## PROBLEMA RESUELTO 12.4

### Determinación de propiedades de un acero eutectoide sometido a un tratamiento isotérmico

Determinar la resistencia a tracción y la ductilidad (%Z) de un acero eutectoide sometido al tratamiento térmico (c) del Problema Resuelto 12.3.

*Solución*

De acuerdo con el tratamiento térmico (c) de la Figura 12.24, la estructura final consiste en 50% de perlita, formada durante el tratamiento isotérmico a 650°C, mientras que el 50% de austenita remanente se transforma en bainita a 400°C. Por tanto, la microestructura final es 50% perlita y 50% bainita. La resistencia a tracción se determina utilizando la Figura 12.31«. Para la perlita, formada por transformación isotérmica a 650 °C, la resistencia a tracción es aproximadamente de 950 MPa, mientras que, utilizando el mismo gráfico, la bainita formada a 400°C tiene una resistencia a tracción aproximada de 1300 MPa. La determinación de estos dos valores se muestra en la siguiente ilustración.




La resistencia de esta aleación de dos microconstituyentes se calcula utilizando la "regla de las mezclas", es decir, como el valor ponderado con las fracciones de masa de las fases presentes, que se puede expresar como

$$RM = W_p(RM)_p + W_h(RM)_h \tag{12.21}$$

donde

*RM* = resistencia a tracción de la aleación

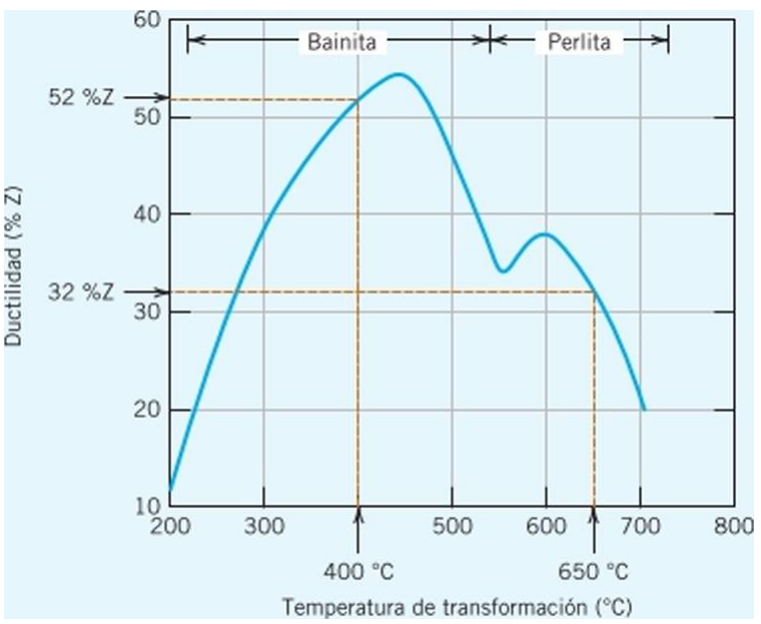
y = fracciones de masa de perlita y bainita, respectivamente, y

(7?Af)p y *(RM)b* = resistencias a tracción de los respectivos microconstituyentes.

La incorporación de los valores de estos cuatro parámetros en la Ecuación 12.21 conduce a la resistencia a tracción de la aleación, según

$$RM = (0{,}50)(950\ \text{MPa}) + (0{,}50)(\ 1300\ \text{MPa})$$
$$= 1125\ \text{MPa}$$

Esta misma metodología se utiliza para el cálculo de la ductilidad. En este caso, los valores aproximados de ductilidad de ios dos microconstituyentes, tomados a 650 °C (para perlita) y a 400 °C (para bainita), son, respectivamente, 32 %Z y 52 %Z, respectivamente, según se obtiene de la siguiente adaptación de la Figura 12.316:



En este caso, la adaptación de la regla de las mezclas proporciona la siguiente expresión:

$$\%Z = \wedge(\%Z)_p + \wedge(\%Z)_{¿}$$

Sustituyendo los valores de *IV* y Z se obtiene la ductilidad:

$$\%Z = (0{,}50)(32\%Z) + (0{,}50)(52\%Z)$$
$$= 42\ \%Z$$

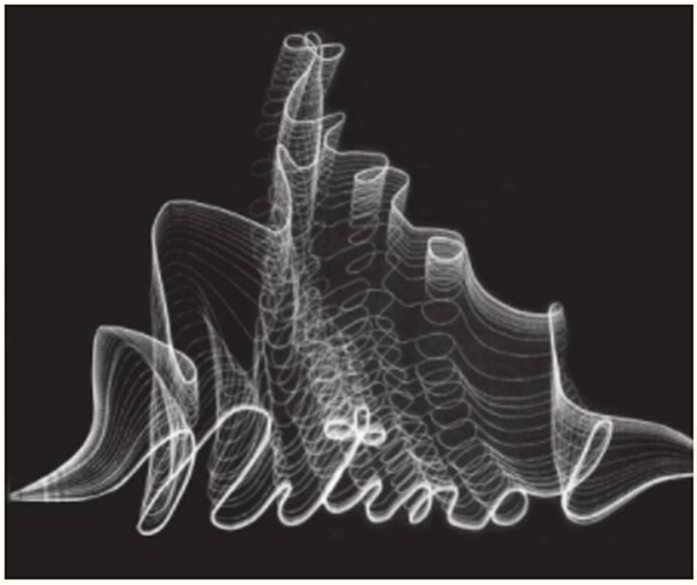
En resumen, para un acero eutectoide sometido al tratamiento térmico especificado, los valores de la resistencia a tracción y la ductilidad, son aproximadamente 1125 MPa y 42%Z, respectivamente.

## CONTENIDOS INNOVADORES

### *Aleaciones con memoria de forma*

Un grupo relativamente nuevo de materiales que presentan un interesante (y práctico) fenómeno son las *aleaciones con memoria de forma (AMF* o SM4). Estos materiales, al ser sometidos a un tratamiento térmico apropiado, después de ser deformados, tienen la capacidad de recuperar la forma y el tamaño previo a la deformación: esto es, el material "recuerda" su anterior forma/tamaño. Normalmente la deformación se realiza a temperatura ambiente, mientras que la forma se recupera tras un calentamiento.-' Algunos materiales que son capaces de recuperar cantidades significativas de deformación son: aleaciones níquel-titanio (con nombre comercial Nitinol[6]) y algunas aleaciones base cobre (aleaciones Cu-Zn-Al y Cu-AI-Ni).

Una aleación con memoria de forma es polimórfica (Sección 4.14), de modo que puede tener dos estructuras cristalinas (o fases) y el efecto memoria de forma implica transformaciones entre ellas. Una fase (llamada *fase austenita)* tiene estructura cúbica centrada en el cuerpo estable a elevada temperatura: su estructura está representada esquemáticamente en el recuadro de la etapa 1 de la Figura 12.37. Después de enfriar, la austenita se transforma espontáneamente en una fase de martensita, de manera similar a la transformación martensítica del sistema hierro-carbono (Sección 12.5). Esta transformación es adifusional, afecta a grandes grupos de átomos ordenados y se produce con mucha rapidez, siendo el grado de transfor-




Fotograíia sccuencial *(time-lapse)* que muestra el electo de memoria de forma. Un alambre de una aleación con memoria de forma (Nitinol) se ha doblado y tratado de modo que perfila la palabra Nitinol. El alambre se deforma y, tras el calentamiento (por el paso de una corriente eléctrica), recupera su forma previa a la deformación y este proceso de recuperación se registra en la fotografía. [Fotografía cortesía del Naval Surface Warfare Center (anteriormente Naval Ordnance Laboratory)].

¡nación dependiente de la temperatura. Las temperaturas a las cuales se inicia y finaliza la transformación se indican con los niveles y A/y, respectivamente,

'Las aleaciones que experimentan este fenómeno sólo tras el calentamiento se consideran con memoria de forma *unidireccional.* Algunos de estos materiales experimentan cambios de tamaño/forma por calentamiento y enfriamiento y, en este caso, se denominan aleaciones con memoria de forma *bidireccional.* En esta discusión se describe el mecanismo sólo para las aleaciones con memoria de forma unidireccional.

*'*Nitinol* es un acrónimo /¡/ckel-Zítanium Naval Ordnance Laboratory, donde se descubrió esta aleación.

en el eje vertical de la Figura 12.37. Además, esta martensita está fuertemente maclada, como se representa esquemáticamente en el recuadro de la etapa 2 de la Figura 12.37. Bajo la influencia de un esfuerzo aplicado se deforma la martensita (paso de la etapa 2 a la 3 de la Figura 12.37) por migración de los límites de macla: algunas maclas crecen y otras se contraen. Esta estructura de martensita deformada se representa en el recuadro de la etapa 3. Por otro lado, cuando cesa el esfuerzo aplicado, la deformación se mantiene a esta temperatura. Finalmente, calentando hasta la temperatura original, el material vuelve ("recuerda") a su tamaño y forma originales. El proceso que va de la etapa 3 a la etapa 4 implica una transformación de fase, desde la martensita deformada a la fase austenita original (la de temperatura elevada). Para estas aleaciones con memoria de forma, la transformación martensita-austenita ocurre en un intervalo de temperaturas comprendido entre la temperatura indicada por $A_x$ (austenita inicio) y ^·(austenita final) en los niveles representados en la Figura 12.37. En los materiales con memoria de forma este ciclo se repite.

La forma original (la que es preciso recordar) se crea por calentamiento muy por encima de la temperatura $A_f$ (de manera que la transformación de la austenita sea completa) y luego se "amolda" el material a la forma deseada durante un tiempo suficiente. Por ejemplo, el Nitinol necesita un tratamiento de 1 h a 500 °C.

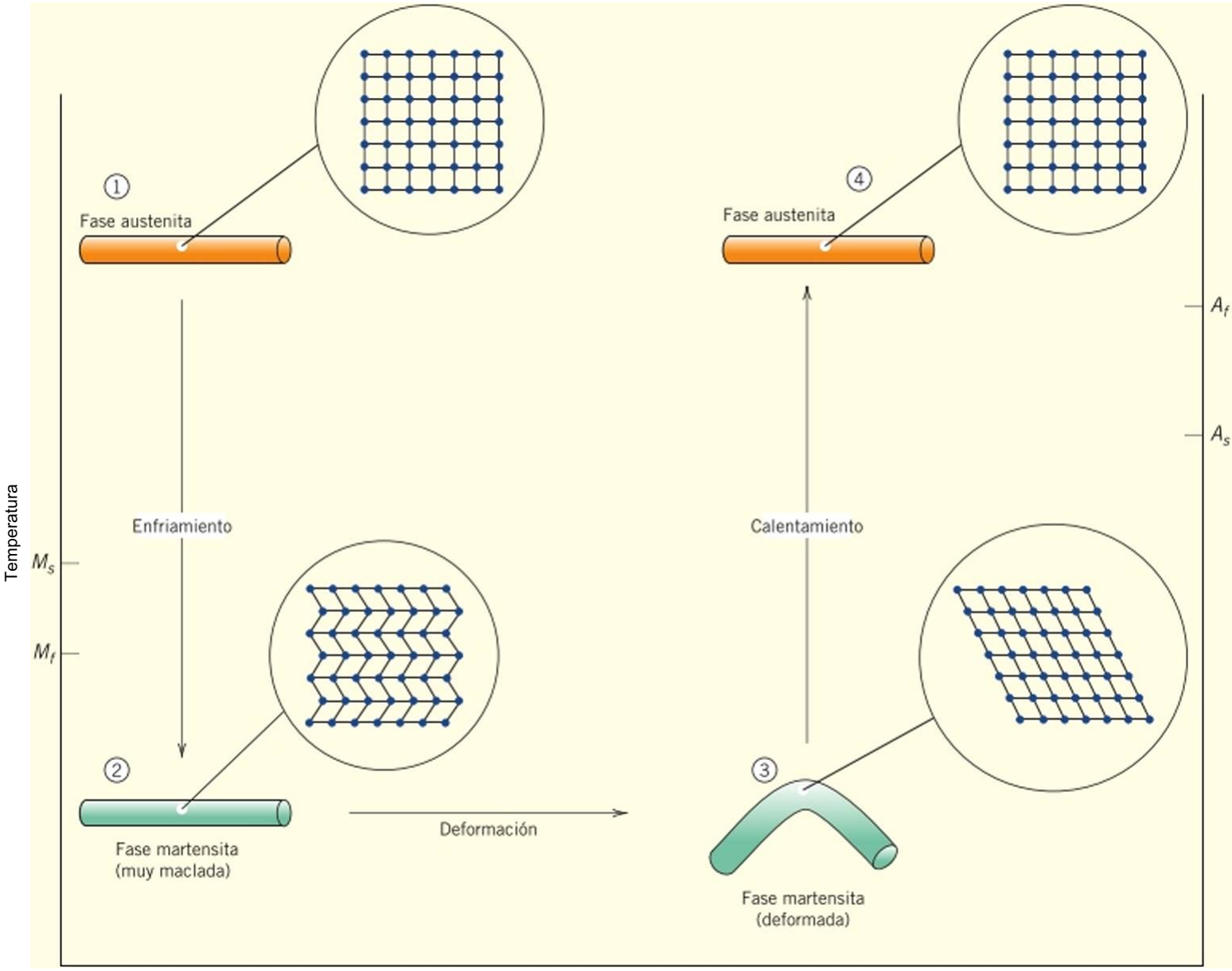



Figura 12.37 Diagrama ilustrativo del efecto memoria de forma. Los recuadros son representaciones esquemáticas de la estructura cristalina en las cuatro etapas. *M,* y $M_t$ indican las temperaturas a las que inicia y finaliza la transformación martensítica, respectivamente. Asimismo, para la transformación austenítica, *A, y 4, indican* el inicio y el final de la transformación.

[7]El fenómeno de maclado se describe en la Sección 9.7.

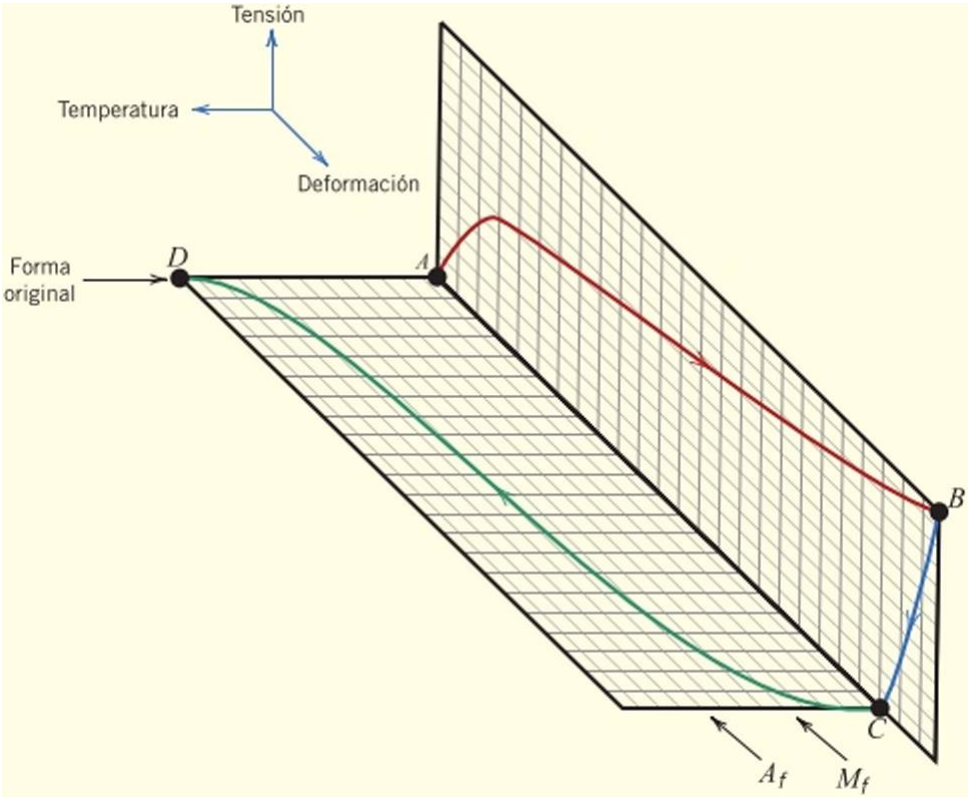



Figura 12.38 Comportamiento típico tensión-deformación-temperatura de una aleación con memoria de forma, poniendo de manifiesto su tcrmoclasticidad. La deformación de la probeta se ha realizado, según la curva que va de *A* a /?. a una temperatura inferior a la cual se produce transformación martensítica total (p. ej., A/,· en Figura 12.37). La eliminación de la tensión aplicada (también a $M_f$) está representada por la curva *BC.* Un posterior calentamiento por encima de la temperatura de la transformación austcnítica *(A¡,* Figura 12.37) provoca que la probeta deformada vuelva a su forma original (a lo largo de la curva que va de *C* a ¿>). [De J. A. Helsen y H. J. Breme (Editores), *Metals as Biomaterials,* Jhon Wiley & Sons. Chichester, UK, 1998. Reproducción autorizada por John Wiley & Sons Inc.].

Aunque la deformación experimentada por las aleaciones de memoria de forma es scmipcrmancntc, no es verdaderamente "plástica" (véase Sección 8.4) ni estrictamente "elástica" (véase Sección 8.3). Más bien se denomina *termoelástica.,* porque la deformación no es permanente cuando el material deformado se trata, a continuación, térmicamente. La curva tensión-deformación-temperatura de un material termoelástico se presenta en la Figura 12.38. La deformación máxima recuperable es del orden del 8%.

En la familia de aleaciones Nitinol el intervalo de temperaturas de transformación es muy amplio (entre -200°C y 110°C), alterando la composición Ni-Ti y agregando pequeñas cantidades de otros elementos.

Una aplicación importante de SMA se encuentra en las uniones sin soldadura, en acoplamientos de tuberías de líneas hidráulicas de aeronaves, para juntas de tuberías submarinas y en tuberías de barcos y submarinos. Cada acoplador (en forma de manguito cilindrico) se fabrica de manera que tenga un diámetro interior ligeramente menor que el diámetro exterior de los tubos a unir. Para el montaje, el acoplador se estira (circunferencialmente) a temperatura muy por debajo de la temperatura ambiente. A continuación, el acoplador se monta sobre la unión de tuberías y se calienta hasta temperatura ambiente. El calentamiento hace que el acoplador se contraiga de nuevo a su diámetro original, creando asi un cierre hermético entre las dos secciones de la tubería.

Hay una multitud de aplicaciones para aleaciones que muestran este efecto. Por ejemplo, monturas de anteojos, ortodoncias, antenas telescópicas, bisagras de ventilación en invernaderos, válvulas de control de temperatura en duchas, válvulas de sistemas de aspersores de agua y aplicaciones biomédicas (mallas de hemofiltración, endoprótesis vasculares coronarias "stent" y anclajes óseos). Las aleaciones con memoria de forma se clasifican como "materiales inteligentes" porque perciben los cambios ambientales (p. ej., la temperatura) y responden a ellos.

## RESUMEN

### La cinética de transformaciones de fase

- Las dos etapas implicadas en la producción de una nueva fase son nuclcación y crecimiento.
- Existen dos tipos de nucleación: homogénea y heterogénea
  - En la nucleación homogénea, los núcleos de la nueva fase se forman uniformemente a lo largo de la fase original.
  - En la nuclcación heterogénea, los núcleos de la nueva fase se forman, preferentemente, en la superficie de heterogeneidades estructurales (superficie del contenedor, impurezas insolubles, etc.).
- En la nucleación homogénea de una partícula sólida esférica en una solución líquida, las expresiones para el radio crítico (/-*) y la energía libre de activación (AG*) están representadas en las Ecuaciones 12.3 y 12.4, respectivamente. Estos dos parámetros se indican en el gráfico de la Figura 12.26.
- La energía libre de activación en la nucleación heterogénea ($AG_{hel}$*) es menor que la de la nucleación homogénea ($AG_{hom}$*) como se demuestra esquemáticamente en la curva de la energía libre frente al radio del núcleo de la Figura 12.6.
- La nuclcación heterogénea se produce más fácilmente que la nuclcación homogénea, que se refleja en un menor grado de subenfriamiento (AF) para la especie que se forma; esto es, $AF_{het} < AF_{hom}$, Figura 12.7.
- La etapa del crecimiento en la formación de partículas de una nueva fase comienza una vez que un núcleo ha excedido el radio crítico (r*).
- En las transformaciones en estado sólido, representando la fracción de transformación frente a logaritmo del tiempo se obtiene una cuna en forma de S, como se ilustra en la Figura 12.10.
- El grado de transformación depende del tiempo, según una ecuación de Avrami, Ecuación 12.17
- La velocidad de transformación se toma como el recíproco del tiempo requerido para realizar la mitad de la transformación, Ecuación 12.18
- En las transformaciones inducidas por variaciones de temperatura, cuando la velocidad de cambio de temperatura es tal que las condiciones de equilibrio no se mantienen, la temperatura de transformación aumenta (al calentar) y disminuye (al enfriar). Estos fenómenos se denominan sobrecalentamiento y subenfriamiento, respectivamente.

### Diagramas de transformación isotérmica

### Diagramas de transformación por enfriamiento continuo

- Los diagramas de fase no proporcionan información sobre la influencia del tiempo en el progreso de la transformación. Sin embargo la variable tiempo se incorpora en los diagramas de transformación isotérmica. Estos diagramas hacen lo siguiente:
  - La temperatura se representa gráficamente frente al logaritmo del tiempo al inicio, al 50% y al 100% de la transformación.
  - Se generan a partir de gráficos del porcentaje de transformación frente al logaritmo del tiempo en un intervalo de temperaturas (Figura 12.13).
  - Son válidos para tratamientos térmicos a temperatura constante.
  - Permiten determinar los valores de tiempo de inicio y de fin de transformación.
- Los diagramas de transformación isotérmica se pueden modificar mediante tratamiento térmico con enfriamiento continuo. Las curvas de inicio y final de la transformación isotérmica se desplazan a mayores tiempos y a menores temperaturas (Figura 12.25). Las intersecciones con estas curvas de enfriamiento continuo representan valores de tiempo a los que la transformación empieza y acaba.
- Los diagramas de transformaciones isotérmica y con enfriamiento continuo posibilitan la predicción de microestructuras de los productos originados por tratamientos térmicos específicos. Esta característica se ha demostrado en aleaciones hierro-carbono.

- Los productos microestructurales de aleaciones hierro-carbono son los siguientes:
  - Perlita gruesa y fina. Capas alternas de ferrita *a* y cementita, que son más delgadas en la ferrita fina que en la gruesa. La perlita gruesa se forma a las temperaturas más elevadas (isotérmicamente) y para las velocidades de enfriamiento inferiores (enfriamiento continuo).
  - Bainita. Tiene estructura fina compuesta de una matriz ferrítica y partículas de cementita alargadas. Se forma a temperaturas más bajas y a mayores velocidades de enfriamiento que la perlita fina.
  - Esfcroidita. Consta de una matriz ferrítica que contiene partículas esferoidales de cementita. Se produce calentando perlita fina/grucsa o bainita, a unos 700°C y durante varias horas.
  - Martensita. Formada por cristales de solución sólida hierro-carbono de estructura tetragonal centrada en el cuerpo con formas de placas y agujas. La martensita se produce por temple rápido desde austenita hasta una temperatura suficientemente baja como para evitar la difusión del carbono y la formación de perlita o bainita.
  - Martensita revenida. Consiste en partículas muy pequeñas de martensita en una matriz ferrítica. Se obtiene transformando la martensita, calentándola a temperaturas comprendidas entre 250 °C y 650 °C.
- La adición de algunos elementos de aleación (distintos del carbono) desplazan las "narices" de los diagramas de transformación por enfriamiento continuo a tiempos más largos y facilitan la transformación a martensita (son más fáciles de tratar térmicamente).

### Comportamiento mecánico de aleaciones hierro-carbono

- Los aceros martensíticos son los más duros y resistentes, pero también los más frágiles.
- La martensita revenida es muy dura pero relativamente dúctil
- La bainita tiene una combinación deseable de resistencia-ductilidad, pero no es tan resistente como la martensita.
- La perlita fina es más dura, más resistente y más frágil que la perlita gruesa.
- La esferoidita es la más blanda y dúctil de las microestructuras comentadas.
- La fragilización de algunos aceros aleados se produce cuando elementos de aleación específicos o determinadas impurezas están presentes y al realizar revenido a determinadas temperaturas.

### Aleaciones con memoria de forma

- Estas aleaciones se pueden deformar y vuelven a su tamaño/fonna original mediante un calentamiento.
- La deformación ocurre por migración de los límites de macla. Una transformación de fase martensita-austenita acompaña el retorno del componente al tamaño/fonna original.

## Términos y conceptos importantes

Acero al carbono
Acero aleado
Bainita
Cinética
Crecimiento (partícula)
Diagrama de transformación isotérmica
Diagrama de transformación por enfriamiento continuo
Energía libre
Esfcroidita
Martensita
Martensita revenida
Nucleación
Perlita fina
Perlita gruesa
Sobrecalentamiento
Subenfriamiento
Transformación activada térmicamente
Transformación atérmica
Transformación de fase
Velocidad de transformación

## REFERENCIAS


Brooks, C. R., *Principles of the Heat Treatment of Plain Carbon and Low Alloy Steels.* ASM International. Materials Park, OH, 1996.

Krauss, G., *Steels: Processing, Structure, and Performance,* ASM International, Materials Park, OH, 2005.

Porter, D. A., K. E. Easterling y M. Sherif, *Phase Transformations in Metals and Alloys.* 3rd edition. CRC Press. Boca Raton, FL, 2009.

Shewmon, P. G., *Transformations in Metals,* Indo American Books, Abbotsford. B.C., Canada, 2007.

Tarin, P. y .1. Perez, *SteCal*® 3.0 (Book and CD), ASM International, Materials Park. OH, 2004.

Vander Voort, G. (Editor), *Atlas of Time-Temperature Diagrams for Irons and Steels,* ASM International, Materials Park. OH, 1991.

Vander Voort, G. (Editor), *Atlas of Time-Temperature Diagrams for Nonferrous Alloys,* ASM International. Materials Park, OH, 1991.


## CUESTIONES Y PROBLEMAS

### *La cinética de transformaciones de fase*

**12.1** Nombrar las dos etapas implicadas en la formación de una nueva fase. Describir brevemente cada una de ellas.

**12.2** **(a)** Rccscribir la expresión de la variación de la energía libre total en la nucleación (Ecuación 12.1) para el caso de núcleos cúbicos de arista ***ct*** (en lugar de una esfera de radio /·)· Derivar esta expresión con respecto a ***a*** (por Ecuación 12.2) y resolverla para la longitud crítica de arista, ti*, y para AG*.

**(b)** AG*, ¿es mayor para un cubo o para una esfera? ¿Por qué?

**12.3** Si el cobre, que tiene una temperatura de fusión de IO85°C, nuclea homogéneamente a 850 °C, calcular el radio crítico si el calor latente de fusión es -1,77 x $10^9$ J/$m^3$ y la energía libre de superficie vale 0,200 J/$m^2$.

**12.4** **(a)** En la solidificación del hierro, calcular el radio crítico r* y la energía libre de activación AG*, si la nucleación es homogénea. El calor latente de fusión es -1,85 $^{x}$ $10^9$ J/$m^3$ y la energía libre de superficie vale 0,204 J/$m^2$. Usar el valor de subenfriamiento de la Tabla 12.1.

**(b)** Calcular el número de átomos que hay en un núcleo de tamaño critico. Suponer un parámetro de red de 0,295 nm para el hierro sólido a su temperatura de fusión.

**12.5** **(a)** En la solidificación del hierro (Problema 12.4) suponer nucleación homogénea y que el número de núcleos estables es de $10^6$ núcleos por metro cúbico. Calcular el radio crítico y el número de núcleos estables que habrá en los siguientes grados de subenfriamiento: 200 K y 300 K.

**(b)** ¿Qué importancia tienen las magnitudes del radio crítico y del número de núcleos estables?

**12.6** En una transformación cuya cinética obedece la ecuación de Avrami (Ecuación 12.17), el valor del parámetro ***n*** es 1,7. Si después de 100 s la reacción se ha transformado un 50%, ¿cuánto tiempo se necesita para llegar al 99% de transformación?

12.7 Calcular la velocidad de una reacción que cumple la ley cinética de Avrami, suponiendo que las constantes ***n*** y ***k*** valen 5,0 y 8 $^{x}$ $10^{3}$, respectivamente, para el tiempo expresado en segundos.

**12.8** Se sabe que la cinética de la recristalización de algunas aleaciones cumple la ecuación de Avrami y el valor de ***n*** en la exponencial es 2,5. Si a una temperatura la fracción recristalizada es 0,50 después de 200 minutos, determinar la velocidad de recristalización a esta temperatura.

**12.9** La cinética de la transformación austenita a perlita cumple la reacción de Avrami. Utilizando los datos adjuntos de fracción transformada-tiempo, determinar el tiempo necesario para que el 95% de la austenita se transforme en perlita.

| Fracción transformada | Tiempo (s) |
|---|---|
| 0,2 | 12,8 |
| 0.8 | 28,5 |

**12.10** Se han tabulado los datos de fracción de recristalización-tiempo a 600 °C para un acero previamente deformado. Suponiendo que la cinética de esta transformación cumple la relación de Avrami, determinar la fracción recristalizada después de 22,8 min.

| Fracción recristalizada | Tiempo (min) |
|---|---|
| 0,20 | 13,2 |
| 0,70 | 29,3 |

**12.11** **(a)** Utilizando la Ecuación 12.18 y las gráficas de la Figura 12.11, determinar la velocidad de recristalización del cobre puro a las diversas temperaturas.

**(b)** Representar gráficamente In(veloeidad) frente al recíproco de la temperatura (en K ') y determinar la energía de activación para este proceso de recristalización (véase Sección 5.5).

**(c)** Por extrapolación, determinar el tiempo necesario para conseguir un 50% de recristalización a temperatura ambiente (30 °C, 303 K).

**12.12** Determinarlos valores de ,?y A- (Ecuación 12.17) para la recristalización del cobre (Figura 12.11) a 102°C.

### *Estados metaestables frente a estados de equilibrio*

**12.13** En términos de tratamiento térmico y desarrollo de microestructuras, ¿cuáles son las dos mayores limitaciones del diagrama de fases hierro-carburo de hierro?

**12.14** **(a)** Describir brevemente el fenómeno de sobrecalentamiento y de subenfriamiento.

**(b)** ¿Por qué ocurren estos fenómenos?

### *Diagramas de transformación isotérmica*

**12.15** Suponer que se enfría un acero cutcctoidc desde 770°C (1043 K) a 560°C (833 K) en menos de 0,5 s y que se mantiene a esta temperatura.

**(a)** ¿Cuánto tiempo se necesita para que la reacción austenita-perlita llegue al 50% de transformación? ¿Y al 100%?

**(b)** Calcular la dureza de la aleación al transformarse completamente en perlita.

**12.16** Citar brevemente las diferencias relativas a microestructuras y propiedades mecánicas entre perlita, bainita y esferoidita.

**12.17** ¿Cuál es la fuerza impulsora en la formación de esferoidita?

**12.18** Utilizando el diagrama de transformación isotérmica de un acero eutectoide (Figura 12.22) especificar la naturaleza de la microcstructura final en términos de microconstituyentes presentes y porcentajes aproximados de cada uno de ellos) para una pequeña probeta sometida a los siguientes tratamientos. En cada caso, suponer que la probeta se ha calentado a 760 °C (1033 K) durante el tiempo suficiente para conseguir una estructura austenitica completa y homogénea.

**(a)** Enfriar rápidamente a 700°C (973 K), mantener durante $10^4$s esta temperatura y templar a continuación hasta temperatura ambiente.

**(b)** Volver a calentar la probeta de (a) a 700°C (973 K) durante 20 h.

**(c)** Enfriar rápidamente a 600°C (873 K), mantener a esta temperatura durante 4s, enfriar rápidamente a 448°C (721 K), mantener durante 10 s y templar hasta temperatura ambiente.

**(d)** Enfriar rápidamente a 398°C (671 K), mantener durante 2s y templar hasta temperatura ambiente.

**(e)** Enfriar rápidamente a 398 °C (671 K), mantener durante 20 s y templar hasta temperatura ambiente.

**(f)** Enfriar rápidamente a 398 °C (671 K), mantener durante 200 s y templar hasta temperatura ambiente.

**(g)** Enfriar rápidamente a 575 °C (848 K), mantener durante 20 s, enfriar rápidamente a 350 °C (623 K), mantener durante 100 s y templar hasta temperatura ambiente.

**(h)** Enfriar rápidamente a 250 °C (623 K), mantener durante 100 s, templar en agua hasta temperatura ambiente. Volver a calentar a 315°C (588 K) durante 1 h y enfriar lentamente hasta temperatura ambiente.

**12.19** Copiar el diagrama de transformación isotérmica del acero cutcctoidc (Figura 12.22), esquematizar y nombrar las etapas de este diagrama temperatura-tiempo que producen las siguientes microestructuras:

**(a)** 100% perlita fina

**(b)** 100% martensita revenida

**(c)** 50% perlita gruesa, 25% bainita y 25% martensita

**12.20** Utilizando el diagrama de transformación isotérmica del acero con 0,45%C en peso (Figura 12.39), determinar la microcstructura final (en términos de los microconstituyentes presentes) de una pequeña probeta sometida a los siguientes tratamientos. En cada caso suponer que la probeta se ha calentado a 850°C (1123 K) durante el tiempo suficiente para conseguir la estructura austenitica completa y homogénea.

**(a)** Enfriar rápidamente a 250 °C (523 K), mantener durante $10^3$ s y templar hasta temperatura ambiente.

**(b)** Enfriar rápidamente a 700 °C (973 K), mantener durante 30 s y templar hasta temperatura ambiente.

**(c)** Enfriar rápidamente a 398 °C (671 K), mantener durante 500 s y templar hasta temperatura ambiente.

(d) Enfriar rápidamente a 700 °C (973 K), mantener a esta temperatura durante $10^5$ s y templar hasta temperatura ambiente.

**(e)** Enfriar rápidamente a 650 °C (923 K), mantener a esta temperatura durante 3s, enfriar rápidamente a 398 °C (671 K), mantener a esta temperatura durante 10 s y templar hasta temperatura ambiente.

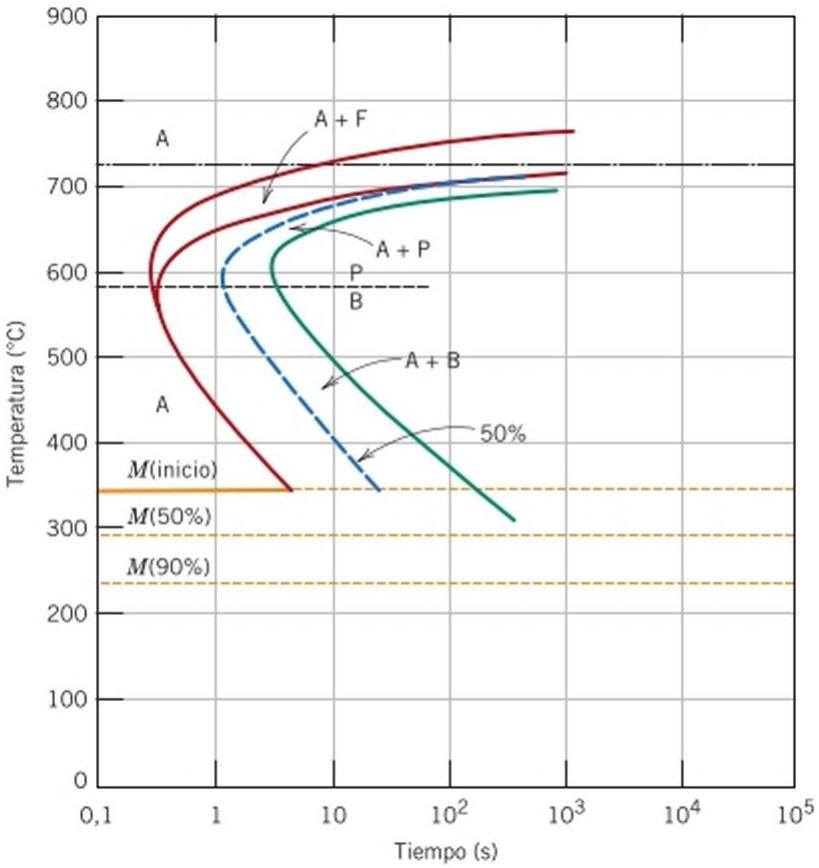



Figura 12.39 Diagrama de transformación isotérmica para un acero con 0,45% C en peso: A, austenita; B, bainita; F, ferrita proeutectoide; M, martensita; P, perlita. (Adaptación de *Atlas of iime-Temperature Diagrams for Irons and Steels,* G. F. Vander Voort, Editor, 1991. Reproducción autorizada por ASM International, Materials Park. OH).

**(f)** Enfriar rápidamente a 448 °C (721 K), mantener durante 10 s y templar hasta temperatura ambiente.

(g) Enfriar rápidamente a 625 °C (898 K), mantener durante 1 s y templar hasta temperatura ambiente.

**(h)** Enfriar rápidamente a 625°C (898 K), mantener a esta temperatura durante lOs, enfriar rápidamente a 398 °C (671 K), mantener durante 5 s y templar hasta temperatura ambiente.

**12.21** Determinar el porcentaje aproximado de los microconstituyentes que forman la microestructura resultante de los apartados (a), (c), (d), (f) y (h) del Problema 12.20.

**12.22** Copiar el diagrama de la transformación isotérmica de un acero con 0,45%C en peso (Figura 12.39), esquematizar y denominar las etapas del diagrama temperatura-tiempo para producir las siguientes microestructuras:

**(a)** 42% ferrita procutcctoidc y 58% perlita gruesa.

**(b)** 50% perlita fina y 50% bainita.

**(c)** 100% martensita.

**(d)** 50% martensita y 50% austenita.

### *Diagrama de transformación de enfriamiento continuo*

**12.23** Nombrar los productos microestructurales del acero cutcctoidc (0,76% C en peso) que se ha transformado en primer lugar en austenita y, en segundo lugar, se ha enfriado hasta temperatura ambiente a las siguientes velocidades:

**(a)** 200 °C/s,

**(b)** 100°C/sy

(c) 20°C/s.

**12.24** La Figura 12.40 muestra el diagrama de transformación por enfriamiento continuo de un acero con 1,13% C en peso. Esquematizar y denominar las curvas de enfriamiento continuo que originan las siguientes microestructuras:

**(a)** Perlita fina y cementita proeutectoide

**(b)** Martensita

**(c)** Martensita y cementita procutcctoidc

**(d)** Perlita gruesa y cementita procutcctoidc

**(e)** Martensita, cementita procutcctoidc y perlita fina

**12.25** Citar dos diferencias importantes en los diagramas de transformación por enfriamiento continuo de los aceros al carbono y de los aceros aleados.

**12.26** Explicar brevemente por qué no existe la región de transformación bainítica en el diagrama de transformación por enfriamiento continuo de un eutectoide.

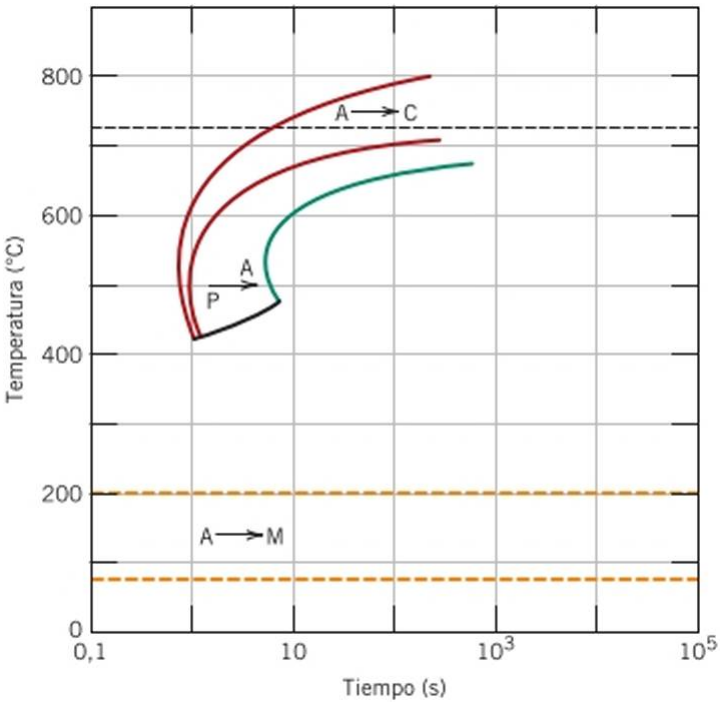



Figura 12.40 Diagrama de transformación por enfriamiento continuo para un acero con 1,13% C en peso.

**12.27** Nombrar los productos microestructurales de una probeta de acero aleado 4340 austenizada y luego enfriada hasta temperatura ambiente con las siguientes velocidades:

(a) 10°C/s

**(b)** 1 °C/s

**(c)** 0,1 °C/s y

(d) 0,01 °C/s

**12.28** Describir el tratamiento térmico más sencillo para realizar las siguientes transformaciones de una microestructura a otra para un acero 4340:

**(a)** (Martensita + bainita) a (ferrita + perlita).

**(b)** (Martensita + bainita) a esferoidita.

**(c)** (Martensita+bainita) a (martensita + bainita + ferrita).

**12.29** Considerando fenómenos de difusión, explicar por qué la perlita fina se forma al enfriar moderadamente la austenita a través de la temperatura eutectoide, mientras que la perlita gruesa se forma al enfriar a velocidades relativamente lentas.

### *Comportamiento mecánico de la martensita revenida de aleaciones hierro-carbono*

**12.30** Explicar por qué la perlita fina es más dura y fuerte que la perlita gruesa y ésta, a su vez, es más dura y resistente que la esferoidita.

**12.31** Citar dos razones que justifiquen la dureza y fragilidad de la martensita.

**12.32** Clasificar de mayor a menor resistencia a tracción los siguientes aceros y microestructuras:

**(a)** 0,25% C en peso con esferoidita,

**(b)** 0,25% C en peso con perlita gruesa,

(c) 0,60% C en peso con perlita fina y

**(d)** 0,60% C en peso con perlita gruesa.

Justificar este orden.

**12.33** Explicar brevemente por qué la dureza de la martensita revenida disminuye con el tiempo de revenido (a temperatura constante) y con el aumento de la temperatura (a tiempo constante).

**12.34** Describir el tratamiento térmico aplicado para conseguir en un acero de 0.76% C en peso, la transformación de una microestructura a otra, en los casos siguientes:

**(a)** Esferoidita a martensita revenida

**(b)** Martensita revenida a perlita

**(c)** Bainita a martensita

**(d)** Martensita a perlita

(c) Perlita a martensita revenida

**(f)** Martensita revenida a perlita

**(g)** Bainita a martensita revenida

**(h)** Martensita revenida a esferoidita

**12.35** **(a)** Describir brevemente las diferencias entre esferoidita y martensita revenida.

**(b)** Explicar por qué la martensita revenida es mucho más dura y resistente.

**12.36** Estimar las durezas Rockwell de probetas de acero al carbono de composición eutectoide sometido a los tratamientos térmicos descritos en las partes (b), (d), (f), (g) y (h) del Problema 12.18.

**12.37** Estimar las durezas Brinell de probetas de acero con 0,45% C en peso, sometido a los tratamientos térmicos descritos en las partes (a), (d) y (h) del Problema 12.20.

**12.38** Determinar la resistencia a tracción aproximada de probetas de acero eutectoide sometido a los tratamientos térmicos descritos en las partes (a) y (c) del Problema 12.23.

**12.39** En un acero eutectoide, describir los tratamientos isotérmicos que deberían considerarse para conseguir las siguientes durezas Rockwell:

**(a)** 93 HRB

(b) 40 HRC

**(c)** 27 HRC

### *Problemas de hoja de cálculo*

**12.1HC** Para alguna transformación de fase, dados al menos dos valores de la fracción transformada y sus correspondientes tiempos, generar una hoja de cálculo que se pueda utilizar para determinar lo siguiente: (a) los valores de $n$ y $k$ en la ecuación de Avrami, (b) el tiempo requerido para realizar un determinado grado de fracción de transformación, y **(c)** la fracción de transformación después de transcurrido un determinado tiempo.

## PROBLEMAS DE DISEÑO

### *Diagramas de transformación por enfriamiento continuo*
### *Comportamiento mecánico de aceros al carbono*

**12.DI** ¿Es posible diseñar un acero eutectoide con una dureza mínima de 100 HRB y una ductilidad mínima de 35 %Z? En caso afirmativo, describir el tratamiento térmico de enfriamiento continuo a que debe someterse este acero. En caso negativo, explicar por qué.

**12.D2** ¿Es posible diseñar un acero con una resistencia a tracción mínima de 690 MPa y una ductilidad mínima de 50 %Z? En caso afirmativo, ¿qué composición y microestructura tendrá (las alternativas son perlita fina, gruesa y esferoidita)? En caso negativo, explicar por qué.

**12.D3** Se desea fabricar un acero con una dureza mínima de 180 HB y una ductilidad mínima de 52 %Z. ¿Es posible esta aleación? En caso afirmativo, ¿qué composición y microestructura tendrá (las alternativas son perlita fina, gruesa y esferoidita)? En caso negativo, explicar por qué.

### *Martensita revenida*

**12.D4** **(a)** Para un acero 1080 templado en agua, estimar el tiempo necesario de revenido a 427 °C (700K) para conseguir una dureza de 50 HRC.

**(b)** ¿Cuál sería el tiempo de revenido necesario para alcanzar la misma dureza calentando a 320°C (593 K.)?

**12.D5** Un acero aleado 4340 para una aplicación determinada, exige una resistencia a tracción mínima de 1380 MPa y una ductilidad mínima de 43 %Z. Se ha sometido a temple en aceite y revenido. Describir brevemente el revenido necesario.

**12.D6** ¿Es posible producir un acero 4340 templado en aceite y revenido con un límite elástico mínimo de 1500 MPa y una ductilidad mínima de 42 %Z? En caso afirmativo, describir el tratamiento de revenido aplicado. En caso negativo, explicar por qué.

# Capítulo 13 Propiedades y aplicaciones de los metales

© William D. Callister, Jr.

as numerosas aleaciones de metales férricos y no férricos disponibles proporcionan una amplia gama de propiedades físicas en ingeniería; en consecuencia, los materiales de esta clase se utilizan en gran número y variedad de aplicaciones. Estas incluyen objetos comunes, como los que se muestran en esta fotografía: (de izquierda a derecha) cubiertos (tenedor y cuchillo), tijeras, monedas, un engranaje, una alianza y un tornillo con su tuerca.

## ¿POR QUE ESTUDIAR *Propiedades y aplicaciones de los metales?*

En ingeniería se han de tomar frecuentemente decisiones de selección de materiales, lo que requiere una cierta familiaridad con las características generales de una amplia variedad de metales y sus aleaciones (así como de otros tipos de materiales). Además, puede ser necesario acceder a bases de datos que contengan valores de propiedades para un gran número de materiales.

Objetivos de aprendizaje
Después de revisar este capítulo, se debería poder hacer lo siguiente:

1. Enumerar cuatro tipos diferentes de aceros, indicando las diferencias de composición, las propiedades que los distinguen y los usos más habituales para cada uno de ellos.
2. Enumerar los cinco tipos de fundiciones de hierro y describir la microestructura y las características mecánicas generales de cada una de ellas.
3. Enumerar siete tipos distintos de aleaciones no férricas, indicar las propiedades físicas y mecánicas particulares y citar al menos tres aplicaciones habituales de cada una de ellas.

## 13.1 INTRODUCCIÓN

Con frecuencia un problema de materiales es realmente el de seleccionar el material que tenga la combinación apropiada de características para una aplicación específica. Por tanto, las personas involucradas en la toma de decisiones deberían tener algún conocimiento de las opciones disponibles. La primera parte de este capítulo ofrece una visión resumida de algunas de las aleaciones comerciales y sus propiedades y limitaciones generales.

Las aleaciones metálicas, en función de su composición, a menudo se agrupan en dos clases: férreas (fén icas) y no férreas (no férricas). Las aleaciones férreas, en las que el hierro es el componente principal, incluyen aceros y fundiciones. Estas aleaciones y sus características son los primeros temas de discusión de esta sección. Las no férreas, que son todas las aleaciones que no tienen el hierro como elemento principal, se tratan a continuación.

# Aleaciones férreas

aleación férrea

Las aleaciones férreas, cuyo principal componente es el hierro, se producen en mayores cantidades que cualquier otro tipo de metal. Son especialmente importantes como materiales estructurales en ingeniería. Su uso generalizado se justifica por tres razones: (1) en la corteza terrestre abundan los compuestos que contienen hierro; (2) los aceros se fabrican mediante técnicas de extracción, afino, aleación y conformación (conformado) relativamente económicas; y (3) las aleaciones férricas son extremadamente versátiles, ya que se pueden adaptar a una amplia gama de propiedades mecánicas y físicas. El principal inconveniente de muchas aleaciones férricas es la susceptibilidad a la corrosión. En esta sección se discuten composiciones, microcstructuras y propiedades de diferentes tipos de aceros y fundiciones. Un esquema de clasificación de las diversas aleaciones férricas se presenta en la Figura 13.1.

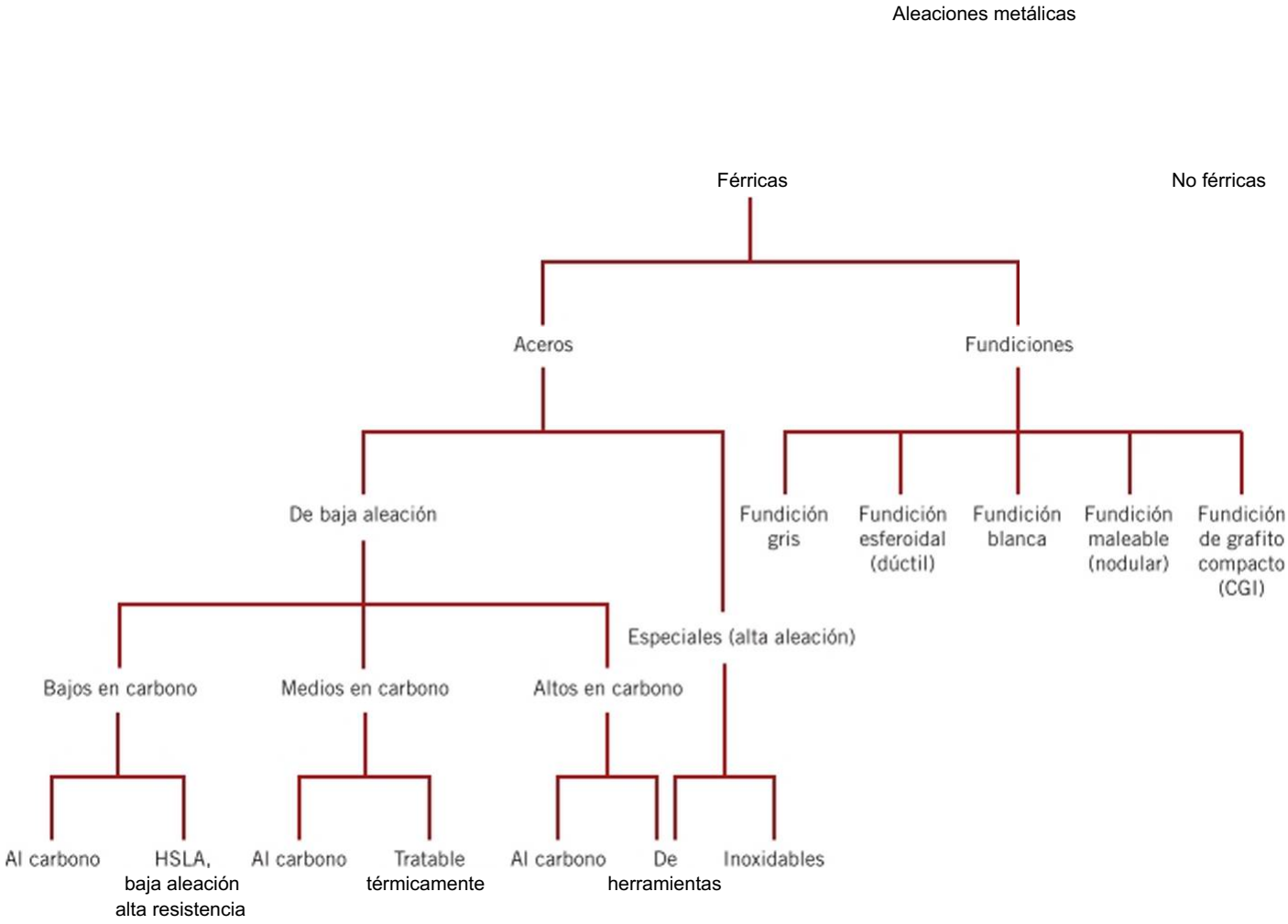



Figura 13.1 Esquema de clasificación de las aleaciones férricas.

## 13.2 ACEROS

Los aceros son aleaciones de hierro-carbono con concentraciones apreciables de otros elementos de aleación; existen miles de aceros que tienen diferentes composiciones o tratamientos térmicos. Las propiedades mecánicas dependen del contenido en carbono, que es normalmente inferior al 1,0% en peso. Algunos de los aceros más comunes se clasifican, según la concentración de carbono, en aceros bajos, medios y altos en carbono. También hay subclases dentro de cada grupo en función de la concentración de otros elementos de aleación. Los aceros al carbono sólo contienen concentraciones residuales de impurezas que no son carbono y algo de manganeso. En los aceros aleados se han añadido intencionadamente más elementos de aleación hasta concentraciones específicas.

**acero al carbono**

**acero aleado**

### Aceros bajos en carbono

La mayor parte del acero fabricado es bajo en carbono. Éste contiene generalmente menos de 0,25% C en peso y no responde a los tratamientos térmicos que inducen formación de martensita, por lo que el endurecimiento se consigue mediante trabajo en frío. Las microestructuras están constituidas por ferrita y perlita. Como consecuencia, estos aceros son relativamente blandos y poco resistentes, pero presentan excelente ductilidad y gran tenacidad. Además, son mecanizóles y soldables, y son los más económicos de todos los aceros. Sus aplicaciones típicas incluyen componentes de automoción, preformas estructurales (p. ej., vigas, perfiles en T y ángulos de hierro) y planchas para tuberías, construcción, puentes y envases. Las Tablas 13.1a y 13.1b presentan las composiciones y propiedades mecánicas de diversos aceros bajos en carbono. Estos aceros suelen tener un límite clástico de 275 MPa, una resistencia a tracción comprendida entre 415 y 550 MPa y una ductilidad (%A) del 25%.

Tabla 13.1a
Composiciones de cuatro aceros bajos en carbono y tres aceros de baja aleación y alta resistencia (HSLA).

| Denominación" | | Composición (% en peso/' | | |
|---|---|---|---|---|
| Numeración AISI/SAE o ASTM | Numeración UNS | C | Mn | Otros |
| **Aceros bajos en carbono** | | | | |
| 1010 | G10100 | 0,10 | 0,45 | |
| 1020 | G10200 | 0,20 | 0,45 | |
| A36 | K02600 | 0,29 | 1,00 | 0,20 Cu (min.) |
| A516 Grado 70 | K.02700 | 0,31 | 1.00 | 0,25 Si |
| **Aceros de alta resistencia y baja aleación (HSLA)** | | | | |
| A440 | K12810 | 0,28 | 1,35 | 0,30 Si (máx.), 0.20 Cu (min.) |
| A633 Grado E | K12002 | 0,22 | 1,35 | 0,30 Si, 0,08 V, 0,02 N, 0,03 Nb |
| A656 Grado 1 | K.11804 | 0,18 | 1,60 | 0,60 Si, 0,1 V, 0,20 Al, 0,015 N |

'Los códigos AISI (American Iron and Steel Institute), SAE (Society of Automotive Engineers), ASTM (American Society for Testing and Materials) y UNS (Uniform Numbering System) se explican en el texto.
"Además de un 0,04% P, 0,05% S y 0,30% Si en peso (salvo que se indique lo contrario).
Fuente: Adaptación de *Metals Handbook: Properties and Selection: Irons and Steels,* Vol. 1, 9ª edición, B. Bardes (Editor), 1978. Reproducción autorizada por ASM International Materials Park. OH).

Tabla 13.1b
Características mecánicas de materiales laminados en caliente y principales aplicaciones de diversos aceros bajos en carbono y de aceros de baja aleación y alta resistencia (HSLA).

| Numeración AISI/SAE o ASTM | Resistencia a tracción (MPa) | Límite elástico (MPa) | Ductilidad (%A, en 50 mm) | Aplicaciones |
|---|---|---|---|---|
| **Aceros bajos en carbono** | | | | |
| 1010 | 325 | 180 | 28 | Carrocería de automoción, clavos y alambre |
| 1020 | 380 | 205 | 25 | Tuberías, acero estructural y en plancha |
| A36 | 400 | 220 | 23 | Estructuras (puentes y edificios) |
| A516 Grado 70 | 485 | 260 | 21 | Recipientes de presión para **bajas temperaturas** |
| **Aceros de alta resistencia y baja aleación (IISLA)** | | | | |
| A440 | 435 | 290 | 21 | Estructuras atornilladas y remachadas |
| A633 Grado E | 520 | 380 | 23 | Estructuras usadas a baja temperatura ambiental |
| A656 Grado 1 | 655 | 552 | 15 | Cabinas de camión y vagones de tren |

**acero de baja aleación y alta resistencia**

Otro grupo de aceros bajos en carbono son los aceros de baja aleación y alta resistencia (HSLA, *High Strength Low-Alloy).* Contienen otros elementos de aleación, como cobre, vanadio, níquel y molibdeno, en concentraciones combinadas de hasta un 10% en peso, y presentan valores de resistencia mayores que los aceros bajos en carbono no aleados. La mayoría de ellos se puede endurecer mediante tratamiento térmico, alcanzando valores de resistencia a tracción superiores a 480 MPa. Además, son dúctiles, maleables y mecanizables. Algunos de ellos se enumeran en las Tablas 13.1a y 13. Ib. En ambientes atmosféricos normales, los aceros HSLA son más resistentes a la corrosión que los aceros al carbono, a los que suelen reemplazar en muchas aplicaciones donde la resistencia estructural es crítica (p. cj., puentes, torres, columnas estructurales en edificios altos, recipientes a presión).

## Aceros medios en carbono

Los aceros medios en carbono tienen concentraciones de carbono comprendidas entre 0,25% y 0,60% en peso. Estos aceros pueden ser tratados térmicamente mediante austenización, temple y revenido para mejorar sus propiedades mecánicas. Son los aceros más frecuentemente utilizados en la condición de bonificado (temple + revenido), con microestructuras de martensita revenida. Los aceros medios en carbono presentan una baja capacidad de endurecimiento (Sección 17.6) y pueden ser tratados térmicamente sólo en el caso de componentes de secciones delgadas y con enfriamientos muy rápidos. La adición de cromo, níquel y molibdeno mejoran la capacidad de estas aleaciones para ser tratadas térmicamente (Sección 17.6), dando lugar a una gran variedad de combinaciones de resistencia y ductilidad. Tratados térmicamente, estos aceros son más resistentes que los aceros bajos en carbono, pero menos dúctiles y tenaces. Se utilizan para fabricar ruedas y railes, engranajes, cigüeñales y otros componentes estructurales que necesitan alta resistencia mecánica, resistencia al desgaste y tenacidad.

Las composiciones de algunos de estos aceros aleados medios en carbono se presentan en la Tabla 13.2a, y se incluyen algunos comentarios con respecto a los criterios de clasificación. Los criterios de clasificación de aceros y otras aleaciones, así como las especificaciones de cada familia, han sido desarrolladas por entidades de reconocido prestigio (Society of Automotive Engineers, SAE; American Iron and Steels Institute, AISI; American Society for Testing and Materials, ASTM). Así, la denominación AISI/SAE para estos aceros es un número de cuatro dígitos: los dos primeros indican la aleación del acero y los dos últimos la concentración de carbono. Para aceros al carbono, los dos primeros dígitos son 1 y 0; los aceros aleados se designan por otras combinaciones iniciales de dos dígitos (p. ej., 13, 41, 43). El tercero y cuarto dígitos representan el porcentaje en peso de carbono multiplicado por 100. Por ejemplo, un acero 1060 es un acero al carbono que contiene 0,60% C en peso.

Con el fin de unificar las aleaciones férreas y no férreas se utiliza un sistema de numeración unificado (Unified Numbering System, UNS). Cada numeración UNS consiste en un prefijo de una sola letra seguida de una cifra de cinco dígitos. La letra es caractc-

Tabla 13.2a
Sistemas de denominación AISI/SAE y UNS y rangos de composición para diversos aceros de bajo contenido en carbono y aceros de baja aleación.

| Denominación AISI/SAE" | Denominación UNS | Rangos de composición (% en peso de los elementos de aleación además de C)[A] | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | Ni | Cr | Mo | Otros |
| lOxx, acero al carbono | G1OxxO | | | | |
| 1 Ixx, de fácil mecanizado | G1IxxO | | | | 0,08-0,33 S |
| 12xx, de fácil mecanizado | G12xx0 | | | | 0,10-0,35 S, 0,04-0,12 P |
| 13xx | G13xx0 | | | | 1,60 -1,90 Mn |
| 40xx | G40xx0 | | | 0,20-0,30 | |
| 41 xx | G4lxx0 | | 0,80-1,10 | 0,15-0,25 | |
| 43xx | G43xx0 | 1,65-2,00 | 0,40-0,90 | 0,20-0,30 | |
| 46xx | G46xx0 | 0,70-2,00 | | 0,15-0,30 | |
| 48xx | G48xx0 | 3,25-3,75 | | 0,20-0,30 | |
| 51xx | G51xx0 | | 0,70-1,10 | | |
| 61 xx | G61 xxO | | 0,50-1,10 | | 0,10-0,15 V |
| 86xx | G86xx0 | 0,40-0,70 | 0,40-0,60 | 0,15-0,25 | |
| 92xx | G92xx0 | | | | 1,80-2,20 Si |

[A]La concentración de carbono, en porcentaje en peso, multiplicado por 100, se coloca en el lugar de "xx" para cada acero específico.

[A]A excepción de las aleaciones 13xx, la concentración de manganeso es inferior a 1,00% en peso.

A excepción de las aleaciones I2xx, la concentración de fósforo es inferior a 0.35% en peso.

A excepción de las aleaciones 11 xx y 12xx, la concentración de azufre es inferior a 0,04% en peso.

A excepción de las aleaciones 92xx, la concentración de silicio varía entre 0,15 y 0,35% en peso.

**Tabla 13.2b** Principales aplicaciones y rangos de propiedades mecánicas para aceros al carbono y para aceros aleados en condición de temple (en aceite) y revenido.

| Número AISI | Número UNS | Resistencia a tracción (MPa) | Límite elástico (MPa) | Ductilidad (%A en 50 mm) | .Aplicaciones |
|---|---|---|---|---|---|
| **Aceros al carbono** | | | | | |
| 1040 | Gl 0400 | 605-780 | 430-585 | 33-19 | Cigüeñales, pernos |
| 1080" | Gl 0800 | 800-1310 | 480-980 | 24-13 | Cinceles, martillos |
| 1095" | Gl 0950 | 760-1280 | 510-830 | 26-10 | Cuchillos, hojas de serrucho |
| **Aceros aleados** | | | | | |
| 4063 | G40630 | 786-2380 | 710-1770 | 24 4 | Muelles, herramientas |
| 4340 | G43400 | 980-1960 | 895-1570 | 21-11 | Bujes, tubos de aviones |
| 6150 | G61500 | 815-2170 | 745-1860 | 22-7 | Ejes, pistones, engranajes |

"Clasificados como aceros altos en carbono.

rística de la familia de metales a la que pertenece cada aleación. La denominación UNS para estas aleaciones comienza con una G, seguida por el número AISI/SAE y el quinto dígito es un cero. La Tabla 13.2b contiene las características mecánicas y aplicaciones típicas de diversos aceros medios en carbono bonificados.

### Aceros altos en carbono

Los aceros altos en carbono normalmente contienen entre un 0,60% y un 1,4% de carbono en peso, son los más duros, más resistentes y los menos dúctiles de todos los aceros al carbono. Casi siempre se utilizan endurecidos, en condiciones de temple y revenido, por lo que son especialmente resistentes al desgaste y conservan el corte en un borde afilado. Los aceros de herramientas y matrices son aceros altos en carbono que por lo general contienen cromo, vanadio, tungsteno y molibdeno. Estos elementos de aleación se combinan con el carbono para formar carburos muy duros y resistentes al desgaste (p. ej., $Cr_{23}C_6$, $V_4C_3$ y WC). Algunas

**Tabla 13.3** Denominaciones, composiciones y aplicaciones de seis aceros de herramientas.

| Número AISI | Número UNS | Composición (% en peso)" | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | C | Cr | Ni | Mo | W | V | Aplicaciones |
| MI | TI 1301 | 0,85 | 3,75 | 0,30 máx. | 8,70 | 1,75 | 1,20 | Taladros, sierras; herramientas de tomo y centros de mecanizado |
| A2 | T30102 | 1,00 | 5,15 | 0,30 máx. | 1,15 | — | 0,35 | Punzones, matrices de estampación |
| D2 | T30402 | 1,50 | 12 | 0,30 máx. | 0,95 | — | 1,10 máx. | Cubiertos, mordazas de estirado |
| OI | T31501 | 0,95 | 0,50 | 0,30 máx. | — | 0,50 | 0,30 máx. | Cuchillas de corte, herramientas de corte |
| SI | T41901 | 0,50 | 1,40 | 0,30 máx. | 0,50 máx. | 2,25 | 0,25 | Cortatubos, taladros de hormigón |
| W1 | T72301 | 1,10 | 0,15 máx. | 0,20 máx. | 0,10 máx. | 0,15 máx. | 0,10 máx. | Herramientas de forja, herramientas de carpintería |

"El resto de la composición es hierro. Las concentraciones de manganeso oscilan entre un 0,10% y un 1,4% en peso, dependiendo de la aleación; las concentraciones de silicio están entre un 0,20 y un 1,2% en peso, dependiendo de la aleación.
Fuente: Adaptación dc/lS.W *Handbook,* Vol. 1, *Properties and Selection: Irons, Steels, and High-Performance Alloys,* 1990. Reproducción autorizada por ASM International Materials Park, OH).

composiciones de aceros para herramientas y sus aplicaciones se enumeran en la Tabla 13.3. Estos aceros se utilizan para herramientas de corte y para matrices de hechurado de materiales, así como para cuchillos, navajas, hojas de sierra, muelles y alambre de alta resistencia.

## Aceros inoxidables

**acero inoxidable**

Los aceros inoxidables son muy resistentes a la corrosión (oxidación) en gran variedad de entornos, especialmente en la atmósfera. El elemento de aleación predominante es el cromo; se requiere una concentración mínima de un 11% en peso de Cr. La resistencia a la corrosión puede mejorarse también mediante adiciones de níquel y molibdeno.

Tabla 13.4 Denominaciones, composiciones, propiedades mecánicas y principales aplicaciones para aceros austeníticos, ferríticos, martensíticos e inoxidables endurecióles por precipitación.

| | | | | Propiedades mecánicas | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Número AISI** | **Número UNS** | **Composición (% en peso)[0]** | **Condición'''** | **Resistencia a tracción (MPa)** | **Límite elástico (MPa)** | **Ductilidad (%A en 50 mm)** | **Aplicaciones** |
| | | | **Ferríticos** | | | | |
| 409 | S40900 | 0,08 C, 11,0 Cr, 1,0 Mn, 0,50 Ni, 0,75 Ti | Recocido | 380 | 205 | 20 | Componentes de escape de automóviles, tanques para pulverizaciones agrícolas |
| 446 | S44600 | 0,20 C, 25 Cr, 1,5 Mn | Recocido | 515 | 275 | 20 | Válvulas (alta temperatura), moldes para vidrio, cámaras de combustión |
| | | | **Austeníticos** | | | | |
| 304 | S30400 | 0,08 C, 19 Cr, 9 Ni, 2,0 Mn | Recocido | 515 | 205 | 40 | Equipos de procesado químico y de alimentos, recipientes criogénicos |
| 316L | S31603 | 0,03 C, 17Cr, 12 Ni, 2,5 Mo, 2,0 Mn | Recocido | 485 | 170 | 40 | Soldadura de construcción |
| | | | **Martensíticos** | | | | |
| 410 | S41000 | 0,15 C, 12,5 Cr, 1,0 Mn | Recocido<br>T&R | 485<br>825 | 275<br>620 | 20<br>12 | Cañones de fusil, cubiertos, componentes de motores de combustión |
| 440A | S44002 | 0,70 C, 17 Cr, 0,75 Mo, 1,0 Mn | Recocido<br>T&R | 725<br>1790 | 415<br>1650 | 20<br>5 | Cubcrtcrías, engranajes, herramientas quirúrgicas |
| | | | **Endurecióles por precipitación** | | | | |
| 17-7PH | SI 7700 | 0,09 C, 17 Cr, 7 Ni, 1,0 AI, 1,0 Mn | Endurecido por precipitación) | 1450 | 1310 | 1-6 | Muelles, cuchillos, recipientes a presión |

[0]El resto de la composición es hierro.

[6]T&R indica temple y revenido

**Fuente:** Adaptación de *ASM Handbook.* Vol. \, *Properties and Selection: Irons, Steels, and High-Performance Alloys,* 1990. Reproducción autorizada por ASM International. Materials Park. OH.

Los aceros inoxidables se dividen en tres clases, en función de la microestructura constituyente: martensítica, ferrítica o austenítica. La Tabla 13.4 recoge la composición química, las propiedades mecánicas y las aplicaciones de diversas clases de aceros inoxidables. Una amplia gama de propiedades mecánicas, combinadas con una excelente resistencia a la corrosión, hacen de los aceros inoxidables materiales de aplicabilidad muy versátil.

El tratamiento térmico de los aceros inoxidables martensíticos genera martensita como microconstituyente principal. Las adiciones de elementos de aleación en concentraciones significativas inducen serias modificaciones del diagrama de fases hierro-carburo de hierro (Figura 11.23). En los aceros inoxidables austeniticos, el dominio de fase austenita (o y) se extiende hasta temperatura ambiente. Los aceros inoxidables fcrríticos se componen de fase ferrita (BCC). Los aceros inoxidables austeniticos y ferriticos se endurecen y se hacen más resistentes por deformación en frío, ya que no son susceptibles al temple. Los aceros inoxidables austeniticos son los más resistentes a la corrosión a causa de los elevados contenidos en cromo y también por las adiciones de níquel, y son los que se producen en mayor cantidad. Tanto los aceros inoxidables martensíticos como los fcrríticos, son magnéticos, mientras que los austeniticos no lo son.

Algunos aceros inoxidables se utilizan con frecuencia a temperaturas elevadas y en entornos extremos, ya que resisten a la oxidación y mantienen su integridad mecánica en tales condiciones: el límite superior de temperatura en atmósferas oxidantes es de unos 1000°C. Entre los equipos que se fabrican con estos aceros se incluyen turbinas de gas, calderas de vapor de alta temperatura, hornos de tratamiento térmico, aeronaves, misiles y unidades generadoras de energía nuclear. En la Tabla 13.4 se incluye también un acero inoxidable de ultra alta resistencia de acero inoxidable (17-7PH), que es inusualmente fuerte y resistente a la corrosión. Sus propiedades se logran mediante tratamientos térmicos de endurecimiento por precipitación (Sección 17.7).

*Autoevaluación* 73.7 Explicar brevemente por qué los aceros inoxidables ferriticos y austeníticos no son tratables térmicamente. *Sugerencia:* Consultar la primera parte de la Sección 13.2.

(Respuesta en wvvw.reverte.com microsites callistei2ª e).

## 13.3 FUNDICIONES DE HIERRO

fundición de hierro

Genéricamente, las fundiciones de hierro (o simplemente fundiciones) son aleaciones férreas con contenidos de carbono superior al 2,14% en peso. Sin embargo, en la práctica, la mayoría de las fundiciones contienen entre un 3,0% y un 4,5% C en peso y, además, otros elementos de aleación. Un nuevo examen del diagrama de fases de hierro-carburo de hierro (Figura 11.23) permite apreciar que las aleaciones férricas en este intervalo de composición funden completamente a temperaturas comprendidas entre 1150°C y 1300°C, que son considerablemente inferiores a las temperaturas de fusión de los aceros. Por tanto, estos materiales funden fácilmente y son susceptibles de ser moldeados. Además, algunas fundiciones son muy frágiles, con lo que el moldeo resulta la técnica de fabricación más conveniente.

La cementila ($Fe_3C$) es un compuesto metaestable y, en algunas circunstancias, se puede disociar o descomponer para formar ferrita a y grafito, de acuerdo con la reacción

Descomposición de carburo de hierro para formar ferrita *a* y grafito

$$Fc_3C \longrightarrow 3Fe\ (a) + C\ (\text{grafito}) \qquad (13.1)$$

Por tanto, el diagrama de equilibrio verdadero para el hierro y el carbono no es el representado en la figura 11.23, sino, más bien, el que muestra en la figura 13.2. Los dos diagramas son prácticamente idénticos en el lado rico en hierro (p. ej., la temperatura del eutèctico y del eutectoide para el sistema Fe-$Fe_3C$ son 1147°C y 727 °C, respectivamente, en comparación con los 1153°C y 740°C para el sistema Fe-C). Sin embargo, la Figura 13.2 se extiende hasta el 100% de C en peso, siendo el grafito la fase rica en carbono, en lugar de la cementila del 6,7% C en peso (Figura 11.23).

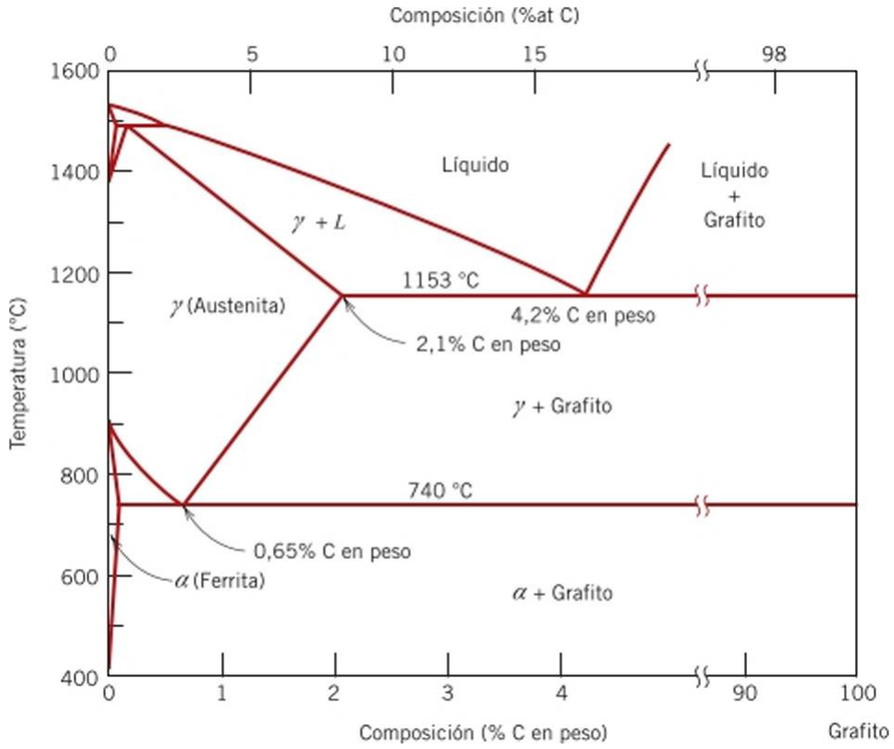



Figura 13.2 Diagrama verdadero de fases hierro-carbono, con indicación de grafito, en lugar de cementita, como fase constituyente estable. [Basado en *Binary Alloy Phase Diagrams.* T. B. Massalski (Editor Jefe), 1990. Reproducción autorizada por ASM International, Materials Park, OH].

Esta tendencia a formar grafito (grafitización) está regulada por la composición y la velocidad de enfriamiento. La formación de grafito se facilita por la presencia de silicio en concentraciones superiores a un 1% en peso. También, las velocidades de enfriamiento más lentas durante la solidificación, favorecen la grafitización. En la mayoría de las fundiciones, el carbono está en forma de grafito y tanto la microestructura como el comportamiento mecánico dependen de la composición y del tratamiento térmico. Los tipos de fundición más comunes son: gris, dúctil o esferoidal, blanca, maleable o nodular y de grafito compacto.

## Fundición gris

fundición gris

Los contenidos de carbono y de silicio de las fundiciones grises varían entre un 2,5% y un 4,0% en peso y un 1,0% y 3.0% en peso, respectivamente. Para la mayoría de estas fundiciones, el grafito se encuentra en forma de copos (similares a copos de maíz) rodeados normalmente por una matriz de ferrita *a* o perlita. La microestructura de una fundición gris típica se muestra en la Figura 13.3a. El nombre de fundición gris procede del color de la superficie fracturada, que se debe a la presencia de estos copos de grafito.

Mecánicamente, la fundición gris es comparativamente poco resistente a tracción y frágil, a consecuencia de su microestructura; pues las puntas de las láminas de grafito son afiladas y actúan como puntos de concentración de tensiones al aplicar una tensión de tracción externa. La resistencia y la ductilidad son mucho mayores bajo cargas de compresión. Las principales propiedades mecánicas y las composiciones de diversas fundiciones grises comunes se enumeran en la Tabla 13.5. Las fundiciones grises tienen algunas características deseables y son muy ampliamente utilizadas. Son muy eficaces para amortiguar las energías de vibración, lo que se representa en la Figura 13.4, que compara las capacidades de amortiguación relativas de aceros y fundiciones grises. Con frecuencia se utilizan estos materiales para fabricar bancadas de máquinas y equipos que vibran. Además, las fundiciones grises tienen una alta resistencia al desgaste. También es necesario decir que a la temperatura de fusión tienen elevada fluidez, lo que permite moldear piezas de fundición con formas complejas, y que también presentan poca contracción por solidificación. Por último, y quizá lo más importante, de todos los materiales metálicos, las fundiciones grises se encuentran entre los más baratos.

Modificando la composición o aplicando tratamientos térmicos se obtienen microestructuras diferentes de las registradas en la Figura 13.3a. Por ejemplo, la reducción del contenido de silicio o el aumento de la velocidad de enfriamiento puede prevenir la disociación

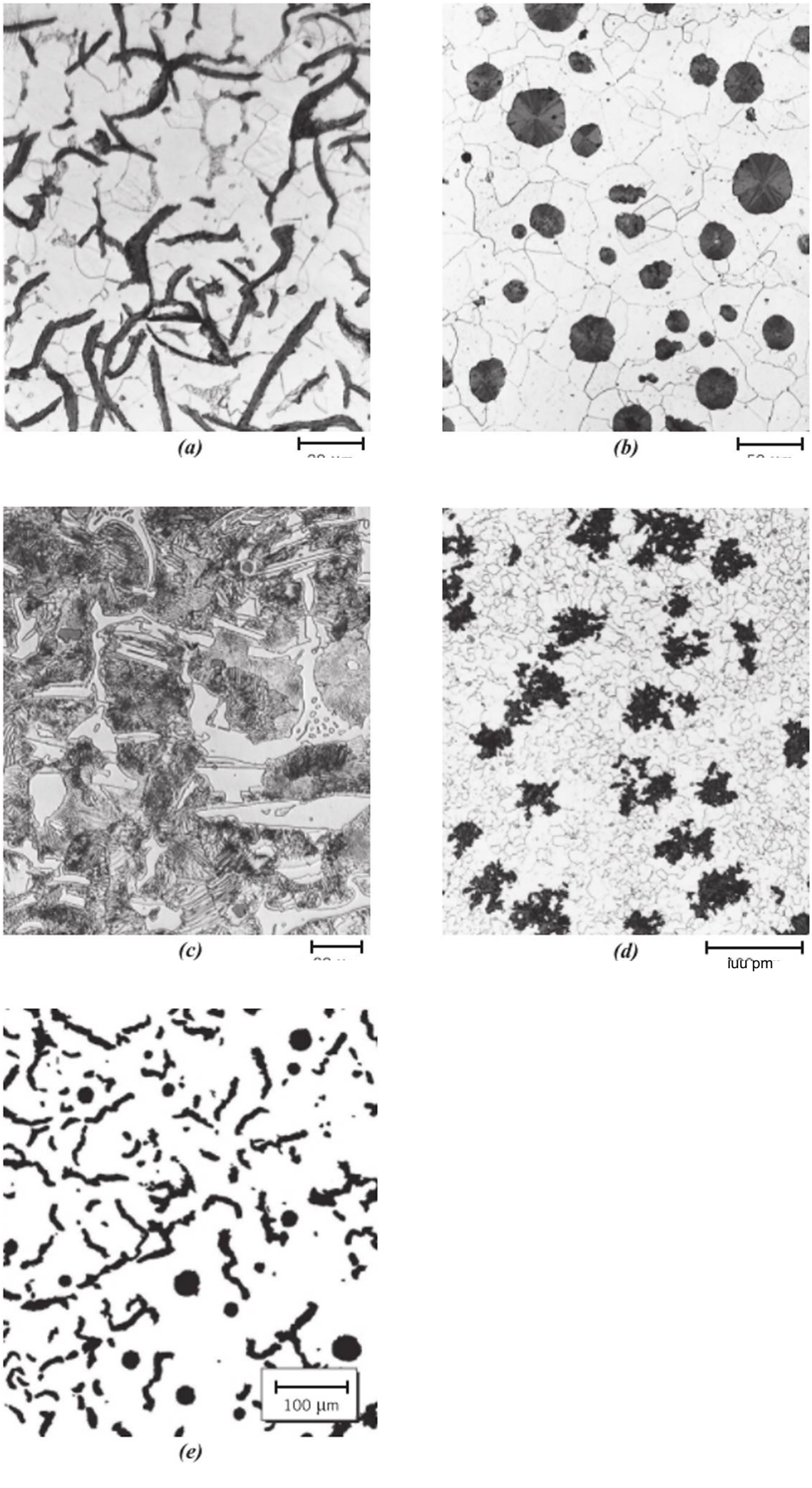



Figura 13.3
Micro fotografías ópticas de varias fundiciones de hierro. *(a)* Fundición gris: láminas de grafito oscuras, incrustadas en una matriz de ferrita *a.* *500. (¿>) Fundición esferoidal (dúctil): esferoides de grafito, oscuros, rodeados por una matriz de ferrita *a.* *200. (c) Fundición blanca: regiones de ccmcntita, claras, rodeadas por perlita, con estructura de capas alternas de cementita y ferrita. *400. (rZ) Fundición maleable: rosetas o nodulos de grafito, oscuros (enfriamiento lento), en una matriz de ferrita *a.* x 150. *(e)* Fundición de grafito compacto (GCI): formas esferoidales y vermiculares de grafito, oscuras, incrustadas dentro de una matriz de ferrita «. x|00. [Figuras («) y *(b)* cortesía de C. H. Brady y L. C. Smith, National Bureau of Standards, Washington, DC (actualmente National Institute of Standards and Technology, Gaithcrsburg, MD). Figura (<?) cortesía de Amcast Industrial Corporation. Figura (i/) reproducción autorizada por Iron Casting Socicty, Des Plaincs, IL. Figura (e) cortesía de SinterCast, Ltd.]

**Tabla 13.5** Denominaciones, propiedades mecánicas mínimas, composiciones aproximadas y principales aplicaciones para diversas fundiciones grises, dúctiles, maleables y de grafito compacto.

| Grado | Número UNS | Composición (% en peso)[a] | Estructura de la matriz | Propiedades mecánicas: Resistencia mecánica (MPa) | Límite elástico (MPa) | Ductilidad (%A en 50 mm) | Aplicaciones |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Fundición gris** | | | | | | | |
| SAE G1800 | F10004 | 3,40–3,7 C, 2,55 Si, 0,7 Mn | Ferrita + Perlita | 124 | — | — | Diversas piezas de fundición de hierro dulce para las que la resistencia no es la consideración principal |
| SAE G2500 | F10005 | 3,2–3,5 C, 2,20 Si, 0,8 Mn | Ferrita + Perlita | 173 | — | — | Pequeños bloques, cilindros, culatas, pistones, discos de embrague, cajas de transmisión |
| SAE G4000 | F10008 | 3,0–3,3 C, 2,0 Si, 0,8 Mn | Perlita | 276 | — | — | Motores diésel, revestimientos, cilindros y pistones |
| **Fundición dúctil (esferoidal)** | | | | | | | |
| ASTM A536 60–40–18 | F32800 | 3,5–3,8 C, 2,0–2,8 Si, 0,05 Mg, <0,20 Ni, <0,10 Mo | Ferrita | 414 | 276 | 18 | Componentes que han de soportar presión, como cuerpos de válvulas y bombas |
| 100–70–03 | F34800 | | Perlita | 689 | 483 | 3 | Engranajes de alta resistencia y componentes de maquinaria |
| 120–90–02 | F36200 | | Martensita revenida | 827 | 621 | 2 | Piñones, engranajes, rodillos, guías |
| **Fundición maleable (nodular)** | | | | | | | |
| 32510 | F22200 | 2,3–2,7 C, 1,0–1,75 Si, <0,55 Mn | Ferrita | 345 | 224 | 10 | Componentes generales para trabajar a temperaturas elevadas |
| 45006 | F23131 | 2,4–2,7 C, 1,25–1,55 Si, <0,55 Mn | Ferrita + Perlita | 448 | 310 | 6 | |
| **Fundición de grafito compacto** | | | | | | | |
| ASTM A842 Grado 250 | — | 3,1–4,0 C, 1,7–3,0 Si, 0,015–0,035 Mg, 0,06–0,13 Ti | Ferrita | 250 | 175 | 3 | Bloques de motor diésel, colectores de escape, discos de freno para trenes de alta velocidad |
| Grado 450 | — | | Perlita | 450 | 315 | 1 | |

[a]El resto de la composición es hierro.

**Fuente:** Adaptación de *ASM Handbook,* Vol. 1, *Properties and Selection: Irons, Steels, and High-Performance Alloys,* 1990. Reproducción autorizada por ASM International, Materials Park, OH.

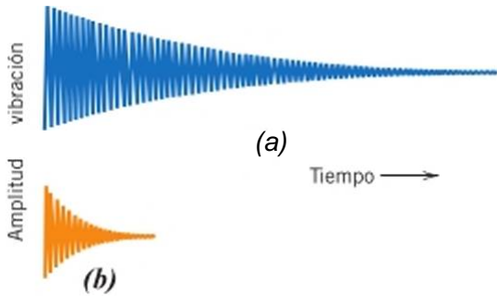



Figura 13.4 Comparación de las capacidades relativas de amortiguación de vibración de (a) acero y *(b)* fundición gris. (De Metals Enginccring Quarterly, Febrero 1961. Copyright © 1961. Reproducción autorizada por ASM International, Materials Park. OH).

completa de cementita para formar grafito (Ecuación 13.1). En estas circunstancias, la microcstructura resultante consiste en láminas de grafito en una matriz de perlita. En la Figura 13.5 se comparan esquemáticamente las diversas microestructuras de fundiciones de hierro obtenidas mediante la variación de la composición y del tratamiento térmico.

## Fundición dúctil (o esferoidal)

La adición de una pequeña cantidad de magnesio o de ccrio a la fundición gris produce una microestructiira y unas propiedades mecánicas marcadamente diferentes. Se forma grafito, pero en este caso adopta la forma de partículas esferoidales, en lugar de láminas. La aleación

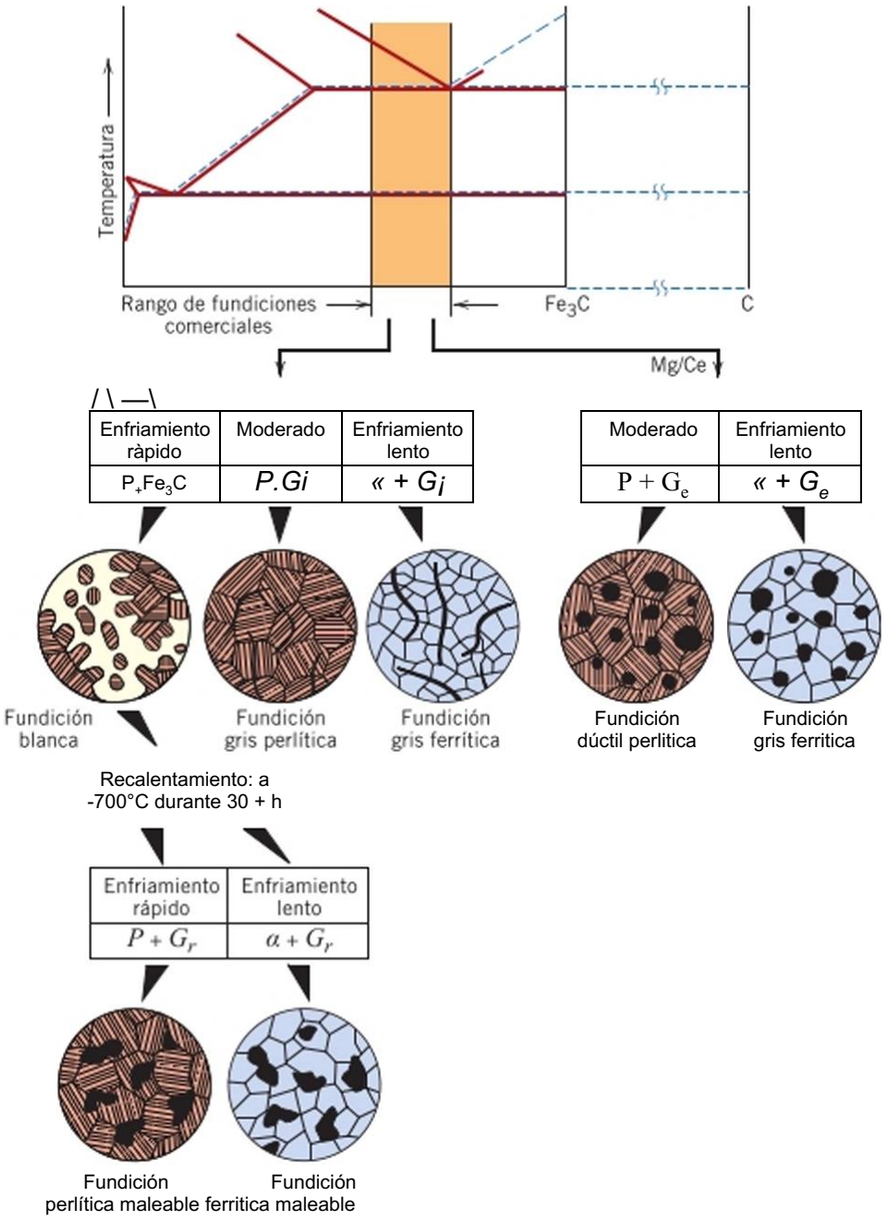



Figura 13.5 Rangos de composición de fundiciones comerciales, a partir del diagrama de fases hierro-carbono También se muestran las microestructuras esquemáticas obtenidas con diversos tratamientos térmicos. (7/, grafito laminar: G,, Grafito en rosetas o nodulos (maleable); G(″ grafito esferoidal (dúctil); P, perlita; a, ferrita. (Adaptación de W. G. Moffatt, G. W. Pearsall y J. Wulff, The Structure and Properties of Materials, Vol. 1, Structure, p. 195. Copyright © 1964 por John Wilcy & Sons, New York).

fundición dúctil o esferoidal

resultante se denomina fundición dúctil o esferoidal, y en la Figura 13.3b se muestra una microestructura típica. La fase matriz que rodea a estas partículas es o bien perlita o bien ferrita, dependiendo del tratamiento térmico (Figura 13.5). Una pieza moldeada normalmente tendrá perlita. Sin embargo, un tratamiento térmico de varias horas a unos 700 °C, produce una matriz de ferrita, como en la microestructura de la Figura 13.5. La fundición dúctil es más resistente y más dúctil que la fundición gris, como indican las propiedades mecánicas de la Tabla 13.5. La fundición dúctil tiene características mecánicas que se aproximan a las del acero. Por ejemplo, las fundiciones dúctiles ferríticas presentan valores de resistencia a tracción de entre 380 y 480 MPa, y ductilidades (porcentaje de elongación) entre un 10% y un 20%. Las principales aplicaciones de estos materiales incluyen válvulas, cuerpos de bomba, cigüeñales, engranajes y otros componentes de automoción y de maquinaria.

## Fundición blanca y fundición maleable

F.n fundiciones de hierro con bajos contenidos en silicio (menos de 0,1% Si en peso) y con velocidades de enfriamiento elevadas, la mayoría del carbono aparece en forma de cementita en lugar de grafito, como se indica en la Figura 13.5. La superficie de fractura en estas aleaciones tiene una tonalidad (aspecto) blanca, de ahí su denominación como fundición blanca. En la Figura 13.3c se reproduce una fotomicrografía óptica que muestra la microestructura de la fundición blanca. Las secciones gruesas suelen tener sólo una capa superficial de fundición blanca, que es la zona "fría" del proceso de fusión y moldeo; en las regiones del interior, que se enfrían más lentamente, se forma fundición gris. Como consecuencia de la presencia de grandes cantidades de cementita, la fundición blanca es extremadamente dura, pero también muy frágil, hasta el punto de ser prácticamente no mccanizablc. Su uso queda limitado a aquellas aplicaciones que requieren una superficie muy dura y resistente al desgaste, sin demasiada ductilidad, como por ejemplo rodillos de laminación. Generalmente, la fundición blanca se utiliza como producto de partida para fabricar fundición maleable o nodular.

fundición blanca

fundición maleable o nodular

Al calentar la fundición blanca a temperaturas entre 800 °C y 900 °C durante un período de tiempo prolongado y en una atmósfera neutra (para evitar la oxidación), se provoca la descomposición de la cementita y la formación de grafito, en forma de agrupaciones nodulares o rosetas, rodeadas por una matriz de ferrita o perlita, dependiendo de la velocidad de enfriamiento, como se indica en la Figura 13.5. En la Figura 13.3J se muestra una fotomicrografía de fundición ferrítica maleable. La microestructura es similar a la de la fundición dúctil (Figura 13.3b), que presenta una relativamente alta resistencia y aprcciablc ductilidad o maleabilidad. Algunas de las principales características mecánicas se enumeran también en la Tabla 13.5. Entre las principales aplicaciones se incluyen bielas, engranajes de transmisión y elementos específicos de la industria del automóvil, así como bridas, accesorios de tuberías y componentes de ferrocarril, transporte marítimo y otros servicios de transportes pesados.

Las fundiciones grises y las dúctiles se producen, aproximadamente, en las mismas cantidades; sin embargo, las blancas y las maleables se producen en cantidades menores.

*Autoevaluación 13.2* Es posible producir fundición de hierro con una matriz de martensita en la que el grafito está incrustado en forma de láminas, esferoides o rosetas. Describir de forma concisa el tratamiento necesario para producir cada una de estas tres microestructuras.

(Respuesta en w ww.reverte.com taicrosites/callisterle).

## Fundición de grafito compacto

fundición de grafito compacto

Una incorporación relativamente reciente a la familia de las fundiciones es la fundición de grafito compacto (CGI, *Compacte(! GraphiteIron).* Igual que en una fundición gris, dúctil o maleable, el carbono se halla presente en forma de grafito, cuya formación es promovida por la presencia de silicio. El contenido de silicio oscila entre un 1,7% y un 3,0% en peso, mientras que la concentración de carbono está comprendida normalmente entre un 3,1% y un 4,0% en peso. En la Tabla 13.5 se incluyen dos fundiciones de grafito compacto.

Microestruc toralmente, el grafito en CGI adopta formas esferoidales y vermiculares (forma de gusano); una microestructura típica CGI se muestra en la micrografía óptica de la

Figura 13.3e. De algún modo, estas fundiciones CGI presentan microestructuras intermedias entre las de fundición gris (Figura 13.3a) y fundición dúctil (Figura 13.3/?) y, de hecho, una parte del grafito (inferior al 20%) puede estar como esferoides. Sin embargo, no aparecen bordes afilados (característicos de láminas de grafito). Estas características conducen a una reducción de la resistencia a fractura y a fatiga del material. También se añade magnesio y/o cerio, pero las concentraciones de éstos son más bajas que en la fundición dúctil. La química de las fundiciones CGI son más complejas que para los otros tipos de fundición; las proporciones de magnesio, cerio y otros aditivos deben ser controladas a fin de garantizar una microestnictura de partículas vermiculares de grafito mientras que, al mismo tiempo, se limita el grado de csfcroidización del grafito y, por tanto, la prevención de la formación de láminas de grafito. Además, dependiendo del tratamiento térmico, la fase matriz será perlita y/o ferrita.

Como sucede con los otros tipos de fundiciones, las propiedades mecánicas de las fundiciones CGIs están relacionadas con la microestructura: la forma de las partículas de grafito, así como los microconstituyentes en la fase matriz. Un aumento en el grado de csfcroidización de las partículas de grafito conduce a mejoras en la resistencia y ductilidad. Además, estas fundiciones CGIs con matrices ferríticas tienen resistencias más bajas y ductilidades mayores que las de matrices perl¡ticas. Los valores de resistencia a tracción y de límite elástico para fundiciones CGIs son comparables con los valores de fundiciones dúctiles y maleables, aunque son mayores que los observados para las fundiciones grises de mayor resistencia (Tabla 13.5). Además, la ductilidad de las fundiciones CGIs es intermedia entre la observada en fundiciones grises y en dúctiles y el módulo clástico se halla en un rango comprendido entre 140 y 165 GPa.

En comparación con los otros tipos de fundiciones, las características más destacadas de las CGIs incluyen:

- Conductividad térmica superior
- Mejor resistencia al choque térmico (es decir, a la fractura provocada por cambios súbitos de temperatura)
- Menor oxidación a temperaturas elevadas

Las fundiciones CGIs se utilizan en aplicaciones tan importantes como bloques de motor diéscl, colectores de escape, cajas de cambio, discos de freno para trenes de alta velocidad y volantes.

# Aleaciones no férreas

Los aceros y las otras aleaciones férreas se consumen en cantidades excesivamente grandes debido a la diversidad de propiedades mecánicas, a la facilidad de fabricación y a la economía de producción. Sin embargo, las principales limitaciones son: (1) densidad relativamente alta, (2) conductividad eléctrica relativamente baja y (3) susceptibilidad a la corrosión en medios muy comunes. Por tanto, para muchas aplicaciones es ventajoso, o incluso necesario, utilizar otras aleaciones que tengan combinaciones de propiedades más adecuadas. Las aleaciones se clasifican según el componente mayoritario o según la característica específica del grupo de aleaciones. En esta sección se tratan los siguientes metales y aleaciones: cobre, aluminio, magnesio, titanio, metales refractarios, supcralcacioncs, metales nobles y aleaciones diversas, incluidas las que contienen níquel, plomo, estaño, circonio y zinc como metales mayoritarios. La Figura 13.6 presenta un esquema de clasificación para las aleaciones no férreas discutidas en esta sección.

aleación no férrea

A veces se hace una distinción entre aleaciones moldeadas y aleaciones hechuradas. Las aleaciones que son tan frágiles como para que la conformación por deformación plástica no sea posible son las que se clasifican como *aleaciones moldeadas.* Sin embargo, aquellas que presentan buenas propiedades ante la deformación mecánica, se denominan aleaciones hechuradas.

aleación hcchurada

Además, se suele mencionar la capacidad de estas familias de aleaciones de ser "tratables térmicamente", se menciona con frecuencia y designa las aleaciones cuya resistencia mecánica se mejora por endurecimiento por precipitación (Sección 17.7), principalmente, o por transformación martensítica, de manera minoritaria. En ambos casos, los procesos implican procedimientos de tratamientos térmicos específicos.

Figura 13.6 Esquema de clasificación de las aleaciones no férricas.

## 13.4 COBRE Y SUS ALEACIONES

El cobre y las aleaciones a base de cobre poseen una combinación deseable de propiedades físicas que han sido utilizadas en gran variedad de aplicaciones desde la antigüedad. El cobre sin alear es tan blando y dúctil que es difícil de mecanizar; tiene también una capacidad casi ilimitada para ser trabajado en frío. Además, es muy resistente a la corrosión en numerosos ambientes, incluyendo el atmosférico, el marino y algunos productos químicos industriales. Las propiedades mecánicas y la resistencia a la corrosión del cobre se pueden mejorar por aleación. La mayoría de las aleaciones de cobre no se pueden endurecer o reforzar por tratamiento térmico y, en consecuencia, se deben utilizar el trabajo en frío y/o la aleación por solución sólida para mejorar estas propiedades mecánicas.

latón

Las aleaciones de cobre más comunes son los latones, para los cuales el zinc, como impureza de sustitución, es el elemento de aleación predominante. Como se puede observar en el diagrama de fases cobre-zinc (Figura 11.18), la fase *a* es estable a concentraciones de hasta, aproximadamente, 35% Zn en peso. Esta fase tiene una estructura cristalina FCC y los latones a son relativamente blandos, dúctiles y pueden ser fácilmente trabajados en frío. Los latones con contenidos en zinc superiores contienen tanto fase « como */i′* a temperatura ambiente. La fase//’ tiene una estructura cristalina BCC y es más dura y más fuerte que la fase a. En consecuencia, las aleaciones *a* + /T son generalmente dcformablcs en caliente.

Algunos de los latones más habituales son los amarillos, los navales, los latones de cartuchería, el metal Muntz y el metal dorado. Las composiciones, propiedades y usos típicos de varias de estas aleaciones se enumeran en la Tabla 13.6. Algunos de los usos comunes de latones incluyen bisutería, vainas de cartuchos, radiadores de automóvil, instrumentos musicales, componentes electrónicos y monedas.

bronce

Los bronces son aleaciones de cobre y otros elementos que incluyen estaño, aluminio, silicio y níquel. Estas aleaciones son más resistentes que los latones y presentan también una elevada resistencia a la corrosión. En la Tabla 13.6 se enumeran varias aleaciones de bronce y sus composiciones, propiedades y aplicaciones. Generalmente se utilizan cuando, además de la resistencia a la corrosión, se requieren buenas propiedades mecánicas.

Las aleaciones de cobre tratables térmicamente más comunes son los cobres al berilio, que poseen una notable combinación de propiedades: resistencia a tracción de hasta 1400 MPa, excelentes propiedades eléctricas, resistencia a la corrosión y al desgaste, si están adecuadamente lubricados. Se moldean y son susceptibles de hechurado en frío o en caliente. Mediante tratamientos térmicos de endurecimiento por precipitación se alcanzan elevados valores de resistencia (Sección 17.7). Estas aleaciones son costosas debido a las adiciones de berilio, que oscilan entre el 1,0 y el 2,5% en peso. Las aplicaciones incluyen rodamientos del tren de aterrizaje de aviones, bujes, resortes e instrumentos quirúrgicos y dentales. Una de estas aleaciones (C17200) se incluye en la Tabla 13.6.

Tabla 13.6 Composiciones, propiedades mecánicas y principales aplicaciones típicas para ocho aleaciones de cobre.

| Aleación | Número UNS | Composición (% en peso)“ | Condición | Propiedades mecánicas: Resistencia mecánica (MPa) | Propiedades mecánicas: Límite elástico (MPa) | Propiedades mecánicas: Ductilidad (%A en 50 mm) | Principales aplicaciones |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Aleaciones hechliradas** | | | | | | | |
| Cobreclec- trolitico | CHOOO | 0,04 O | Recocido | 220 (32) | 69 | 45 | Cableado eléctrico, remaches, cribas, juntas, sartenes, clavos, elementos para tejados |
| Cobre al Berilio | C17200 | 1.9 Be, 0,20 Co | Endurecimiento por precipitación | 1140-1310 | 965-1205 | 4-10 | Muelles, fuelles, percutores, casquillos, válvulas, diafragmas |
| Latón de cartuchería | C26000 | 30 Zn | Recocido<br>Trabajado en frío (H04 duro) | 300<br>525 | 75<br>435 | 68<br>8 | Núcleos de radiadores de automóvil, componentes de munición. accesorios de lámparas, reflectantes de linterna, rodapiés de puertas |
| Bronce fosforoso, 5% A | C51000 | 5 Sn. 0.2 P | Recocido<br>Trabajado en frío (H04 duro) | 325<br>560 | 130<br>515 | 64<br>10 | Fuelles, discos de embrague, diafragmas, clips de fusibles, resortes, barras de soldadura |
| Cobre-níquel, 30% | C71500 | 30 Ni | Recocido<br>Trabajado en frío (H02 duro) | 380<br>515 | 125<br>485 | 36<br>15 | Condensadores c intercambiadores de calor, tuberías para agua salada |
| **Aleaciones de moldeo** | | | | | | | |
| Latón amarillo al plomo | C85400 | 29 Zn. 3 Pb. 1 Sn | Bruto de colada | 234 | 83 | 35 | Accesorios de mobiliario, accesorios de radiadores, lámparas, pinzas para baterías |
| Bronce al estaño | C90500 | 10 Sn, 2 Zn | Bruto de colada | 310 | 152 | 25 | Rodamientos, casquillos. abrazaderas, reguladores de presión de vapor, engranajes |
| Bronce al aluminio | C95400 | 4 Fe, 11 Al | Bruto de colada | 586 | 241 | 18 | Cojinetes, engranajes, flexibles, bujes, asientos de válvulas y seguros, ganchos de decapado |

"El resto de la composición es cobre.

**Fuente:** Adaptación de *ASM Handbook,* Vol. 2. *Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials,* 1990. Reproducción autorizada por ASM International. Materiales Park. OIL

*r Autoevaluación* **73.3** ¿Cuál es la principal diferencia entre el latón y el bronce?

(Respuesta en www.revcrtc.coni niicrositcs/callistcr2c).

## 13.5 ALUMINIO Y SUS ALEACIONES

El aluminio y sus aleaciones se caracterizan por presentar una densidad relativamente baja (2,7g/cm-\ en comparación con los 7,9g/cm' del acero), elevada conductividad eléctrica y térmica y una buena resistencia a la corrosión en algunos ambientes comunes, incluyendo el ambiente atmosférico. Muchas de estas aleaciones se hechuran fácilmente gracias a su destacada ductilidad. Esto es evidente en el aluminio puro, que se puede convertir en papel y enrollar. El aluminio tiene una estructura cristalina FCC y su ductilidad se mantiene incluso a temperaturas muy bajas. La principal limitación del aluminio es su baja temperatura de fusión (660°C), que limita la temperatura máxima a la que puede ser utilizado.

La resistencia mecánica del aluminio se puede mejorar mediante el trabajo en frío (acritud) y por aleación; sin embargo, ambos procesos tienden a reducir la resistencia a la corrosión. Los principales elementos de aleación incluyen cobre, magnesio, silicio, manganeso y zinc. Las aleaciones no tratables térmicamente consisten en una sola fase, para la cual el incremento de resistencia se logra mediante endurecimiento por solución sólida. Otras se vuelven tratables térmicamente (capaces de ser endurecidas por precipitación) como resultado de la aleación. En algunas de estas aleaciones, el endurecimiento por precipitación se debe a la combinación de dos elementos distintos del aluminio para formar un compuesto intermetálico, como $MgZn_2$.

Generalmente, las aleaciones de aluminio se clasifican en moldcablcs y hcchurablcs. La composición para ambos tipos se designa por un número de cuatro dígitos que indica las principales impurezas y, en algunos casos, el nivel de pureza. En las aleaciones moldeables se intercala un punto decimal entre los dos últimos dígitos. Después de estas cifras se coloca un guión seguido de la denominación del tratamiento básico (una letra y un número de uno a tres dígitos), que indica el tratamiento mecánico o térmico al que ha sido sometida la aleación. Por ejemplo, F, H y O representan, respectivamente, el estado bruto de rnoldeo/hechurado, endurecido por deformación (acritud) y recocido. La Tabla 13.7 muestra el esquema de denominación de tratamientos para aleaciones de aluminio. Además, las composiciones, propiedades y aplicaciones de varias aleaciones de hechurado y de moldeo se dan en la Tabla 13.8. Las aplicaciones habituales de las aleaciones de aluminio incluyen

denominación del tratamiento

Tabla 13.7 Esquema de denominación de tratamientos para aleaciones de aluminio.

| Denominación | Descripción |
|---|---|
| | **Tratamientos básicos** |
| F | Fabricado por moldeo o hechurado |
| O | Recocido - recocido de menor resistencia (sólo para productos forjados) |
| II | Endurecimiento por deformación (sólo productos forjados) |
| W | Tratamiento térmico de solución - utilizado sólo en productos que endurecen de forma natural por precipitación a temperatura ambiente durante períodos de meses o años |
| T | Tratamiento térmico de solución utilizado sólo en productos que conservan su resistencia durante algunas semanas - seguido de uno o más dígitos |
| | **Tratamientos de endurecimiento por deformacióna"** |
| Hl | Endurecimiento por deformación únicamente |
| H2 | Endurecimiento por deformación seguido de recocido parcial |
| H3 | Endurecimiento por deformación seguido de estabilización |
| | **Tratamientos térmicos específicos[6]** |
| TI | Enfriamiento desde la temperatura de conformado en caliente y envejecimiento natural |
| T2 | Enfriamiento desde la temperatura de conformado en caliente, seguido de trabajo en frío y envejecimiento natural |
| T3 | Tratamiento térmico de solución, seguido de trabajo en frío y envejecimiento natural |
| T4 | Tratamiento térmico de solución y envejecimiento natural |
| T5 | Enfriamiento desde la temperatura de conformado en caliente y envejecimiento artificial |
| T6 | Tratamiento térmico de solución y envejecimiento artificial |
| T7 | Tratamiento térmico de solución seguido de sobreenvejecimiento y estabilización |
| T8 | Tratamiento térmico de solución seguido de trabajo en frío y envejecimiento artificial |
| T9 | Tratamiento térmico de solución seguido de envejecimiento artificial y trabajo en frío |
| TIO | Enfriamiento desde la temperatura de conformado en caliente, seguido de trabajo en frío y envejecimiento artificial |

"Se pueden agregar dos dígitos adicionales para indicar el grado de endurecimiento por deformación.
[6]Se utilizan dígitos adicionales (el primero de los cuales no puede ser cero) para indicar las variaciones de estos 10 tratamientos.
Fuente: Adaptación de *ASM Handbook,* Vol. 2, *Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials,* 1990. Reproducción autorizada por ASM International. Materials Park. OH. 44073.

Tabla 13.8 Composiciones, propiedades mecánicas y principales aplicaciones típicas para diversas aleaciones comunes de aluminio.

| Denominación | Número UNS | Composición (% en peso)″ | Condición (Denominación tratamiento) | Propiedades mecánicas: Resistencia a tracción (MPa) | Límite elástico (MPa) | Ductilidad (%A en 50 min) | Aplicaciones/ Características |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Aleaciones hechurables, no tratables térmicamente** | | | | | | | |
| 1100 | A91100 | 0.12 Cu | Recocido (O) | 90 | 35 | 35 45 | Manejo y almacenamiento de alimentos y productos químicos, intercambiadores de calor, reflectores de luz |
| 3003 | A93003 | 0,12 Cu, 1,2 Mn, 0,1 Zn | Recocido (O) | 110 | 40 | 30-40 | Utensilios de cocina, recipientes a presión y tuberías |
| 5052 | A95052 | 2.5 Mg, 0,25 Cr | Endurecimiento por deformación (H32) | 230 | 195 | 12-18 | Líneas de petróleo y combustible de aviación, tanques de combustible, aparatos, remaches y alambre |
| **Aleaciones hechurables, tratables térmicamente** | | | | | | | |
| 2024 | A92024 | 4,4 Cu, 1.5 Mg, 0,6 Mn | Tratamiento térmico (T4) | 470 | 325 | 20 | Estructuras de aeronaves, remaches, ruedas de camiones, productos de tomi Hería |
| 6061 | A96061 | 1,0 Mg, 0.6 Si, 0,30 Cu. 0,20 Cr | Tratamiento térmico (T4) | 240 | 145 | 22-25 | Camiones, canoas, vagones de ferrocarril, mobiliario, tuberías |
| 7075 | A97075 | 5.6 Zn, 2,5 Mg. 1,6 Cu. 0,23 Cr | Tratamiento térmico (T6) | 570 | 505 | 11 | Piezas estructurales de aeronaves y otras api i-caciones de elevada resistencia |
| **Aleaciones para moldeo, tratables térmicamente** | | | | | | | |
| 295,0 | A02950 | 4,5 Cu, 1,1 Si | Tratamiento térmico (T4) | 221 | 110 | 8,5 | Volante y ejes de transmisión, ruedas de autobuses y aviones, cárteres |
| 356.0 | A03560 | 7.0 Si, 0,3 Mg | Tratamiento térmico (T6) | 228 | 164 | 3,5 | Piezas de bombas de aviones, cajas de transmisión para automóviles, bloques de cilindros refrigerados por agua |
| **Aleaciones aluminio-litio** | | | | | | | |
| 2090 | — | 2,7 Cu. 0,25 Mg, 2,25 Li, 0,12 Zr | Tratamiento térmico, trabajo en frío (T83) | 455 | 455 | 5 | Estructuras de aviones y estructuras criogénicas |
| 8090 | — | 1.3 Cu. 0.95 Mg. 2.0 Li, 0.1 Zr | Tratamiento térmico. trabajo en frío (T651) | 465 | 360 | — | Estructuras de aeronaves altamente tolerantes al daño |

"El resto de la composición es aluminio.

Fuente: Adaptado de *ASM Handbook.* Vol. 2, *Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials,* 1990. Reproducción autorizada por ASM International. Materials Park, OH.

piezas estructurales de aviones, latas de bebida, carrocerías y partes del automóvil (bloques de motor, pistones y colectores).

Las aleaciones de aluminio y otros metales de baja densidad (p. ej., Mg y Ti) han recibido especial atención como materiales de ingeniería para elementos de transporte, reduciendo el consumo de combustible. Una característica importante de estos materiales es la resistencia específica, que se cuantifica por el cociente entre la resistencia a tracción y la densidad. A pesar de que una aleación de estos metales pueda tener una resistencia a tracción inferior a la de un material más denso (como el acero), respecto a su peso será capaz de soportar una carga mayor.

**resistencia específica**

Se ha desarrollado recientemente una generación de nuevas aleaciones de aluminio-litio para su uso en la industria aeronáutica y acrocspacial. Estos materiales tienen densidades relativamente bajas (entre 2,5 y 2,6 g/cm'), elevados módulos específicos (relaciones entre el módulo elástico y la densidad) y excelentes propiedades de fatiga y de tenacidad a baja temperatura. Además, algunas de ellas pueden ser endurecidas por precipitación. Sin embargo, estos materiales son más costosos de fabricar que las aleaciones de aluminio convencionales porque se requieren técnicas de procesamiento especiales como resultado de la reactividad química del litio.

*Autoevaluación 13.4* Explicar por qué, en determinadas circunstancias, no es aconsejable soldar una estructura fabricada con una aleación de aluminio 3003. *Sugerencia:* Consultar la Sección 9.12.

(Respuesta en www.reverte.com microsites callistcr2e).

## 13.6 MAGNESIO Y SUS ALEACIONES

Tal vez la característica más sobresaliente del magnesio es su densidad, 1,7 g/cm', que es la más baja de todos los metales estructurales. Así, sus aleaciones se utilizan donde la reducción de peso es una consideración importante (p. ej., en componentes de aeronáutica). El magnesio tiene una estructura cristalina HCP, es relativamente blando y tiene módulo elástico bajo (45 GPa). A temperatura ambiente, el magnesio y sus aleaciones se deforman con dificultad; de hecho, sin recocido, sólo se pueden imponer pequeños grados de trabajo en frío. Por consiguiente, la conformación se realiza mediante moldeo o hechurado, a temperaturas entre 200 °C y 350 °C. El magnesio, como el aluminio, tiene una temperatura de fusión moderadamente baja (651 °C). Químicamente, las aleaciones de magnesio son relativamente inestables y especialmente susceptibles a la corrosión en ambientes marinos. Sin embargo, la corrosión o la resistencia a la oxidación es razonablemente buena en condiciones atmosféricas y se supone que este comportamiento se debe a impurezas, en lugar de ser una característica inherente de las aleaciones de Mg. El polvo fino de magnesio arde con facilidad cuando se calienta al aire; en consecuencia, se debe tener cuidado al manejarlo en este estado.

Estas aleaciones también se clasifican moldeables y hechurables y algunas de ellas son tratables térmicamente. Los principales elementos de aleación para el aluminio son zinc, manganeso y algunas tierras raras, y se utiliza también un esquema de denominación de composición y tratamientos similar al de las aleaciones de aluminio. La Tabla 13.9 recoge varias aleaciones de magnesio comunes y sus composiciones, propiedades y aplicaciones. Estas aleaciones se utilizan en aviones y aplicaciones de misiles, así como en equipajes. Además, en los últimos años, la demanda de aleaciones de magnesio se ha incrementado notablemente en una serie de industrias diferentes. En muchas aplicaciones, las aleaciones de magnesio han reemplazado a los plásticos de ingeniería, porque tienen densidades comparables aunque los materiales de magnesio son más rígidos, más reciclables y menos costosos de producir.

Tabla 13.9 Composiciones, propiedades mecánicas y aplicaciones típicas para seis aleaciones comunes de magnesio.

| Número AST.VI | Número UNS | Composición (% en peso)" | Condición | Propiedades mecánicas: Resistencia a tracción (MPa) | Límite elástico (MPa) | Ductilidad (%A en 50 mm) | Aplicaciones |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Aleaciones hecliurables** | | | | | | | |
| AZ31B | MI 1311 | 3.0 Al, 1,0 Zn, 0.2 Mn | Extruido | 262 | 200 | 15 | Estructuras y tubos, protección catódica |
| 1IK31A | M13310 | 3,0 Th, 0,6 Zr | Endurecimiento por deformación, parcialmente recocido | 255 | 200 | 9 | Alta resistencia hasta 315 °C (588 K) |
| ZK60A | MI 6600 | 5,5 Zn, 0,45 Zr | Envejecimiento artificial | 350 | 285 | 11 | Piezas forjadas de máxima resistencia para aeronaves |
| **Aleaciones para moldeo** | | | | | | | |
| AZ9ID | MI 1916 | 9.0 Al, 0.15 Mn, 0,7 Zn | Bruto de colada | 230 | 150 | 3 | Componentes de fundición para automóviles, dispositivos electrónicos |
| AM60A | MI 0600 | 6.0 Al, 0.13 Mn | Bruto de colada | 220 | 130 | 6 | Ruedas de automoción |
| AS41A | M10410 | 4.3 Al, 1,0 Si, 0.35 Mn | Bruto de colada | 210 | 140 | 6 | Piezas fundidas con buena resistencia a la fluencia |

"El resto de la composición es magnesio.
Fuente: Adaptado de *ASM Handbook,* Vol. 2, *Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials,* 1990. Reproducción autorizada por ASM International, Materials Park, OH.

Así, por ejemplo, el magnesio se emplea en una variedad de dispositivos de mano (motosierras, herramientas eléctricas, tijeras de podar), automóviles (volantes, ruedas y marcos de seguridad, estructuras, cajas de transmisión) y equipos de audio, vídeo y de comunicaciones (ordenadores portátiles, cámaras de vídeo, equipos de TV, teléfonos celulares).

*Autoevaluación 13.5* A partir de los valores de temperatura de fusión, resistencia a la oxidación, resistencia a la fluencia y del grado de fragilidad, discutir si sería adecuado el trabajo en caliente o el trabajo en frío (a) con aleaciones de aluminio y (b) con aleaciones de magnesio. *Sugerencia:* Consultar las Secciones 9.10 y 9.12.

(Respuesta en www.reverte.com/microsites/callister2e).

## 13.7 TITANIO Y SUS ALEACIONES

El titanio y sus aleaciones son materiales de ingeniería relativamente nuevos que poseen una extraordinaria combinación de propiedades. El metal puro tiene una densidad relativamente baja (4,5 g/cnr), un punto de fusión alto (1668°C) y un módulo clástico de IO7GPa.

Las aleaciones de titanio son muy resistentes; a temperatura ambiente se alcanzan resistencias a tracción de hasta 1400 MPa, que conducen resistencias específicas notables. Además, las aleaciones son muy dúctiles y fácilmente forjables y mecanizables.

El titanio sin alear (es decir, comercialmente puro) tiene una estructura cristalina hexagonal compacta, denominada en ocasiones como fase *a* a temperatura ambiente. A 883 °C, el material HCP se transforma en una fase cúbica centrada en el cuerpo (o fase /?). Esta temperatura de transformación está fuertemente influenciada por la presencia de elementos de aleación. Por ejemplo, vanadio, niobio y molibdeno reducen la temperatura de transformación *a-P* y promueven la formación de fase *p* (es decir, son estabilizadores de fase /?), de modo que puede existir a temperatura ambiente. Además, para algunas composiciones, coexisten ambas fases « y *p.* En base a las fases presentes después de la transformación, las aleaciones de titanio se dividen en cuatro clasificaciones: «, *p,a+ P* y casi-«.

Las aleaciones de titanio «, a menudo aleadas con aluminio y estaño, son las preferidas para aplicaciones de alta temperatura debido a sus excelentes características de fluencia. Además, no es posible el endurecimiento por tratamiento térmico porque « es la fase estable. En consecuencia, estos materiales se utilizan normalmente en estado de recocido o de recristalización. La resistencia y la tenacidad son satisfactorias, mientras que la hechurabilidad es inferior a la de otros tipos de aleaciones de Ti.

Las aleaciones de titanio *p* contienen concentraciones suficientes de elementos /?-estabilizadores (V y Mo) para que, tras el enfriamiento a velocidades suficientemente rápidas, la fase *p* (mctacstablc) se mantenga a temperatura ambiente. Estos materiales son altamente forjables y tienen valores elevados de tenacidad de fractura.

Los materiales *a + P* están aleados con elementos de estabilización de ambas fases constituyentes. La resistencia de estas aleaciones se puede mejorar y controlar por tratamiento térmico. Es posible observar variedad de microcstructuras que consisten en fase *a* y una parte de *p* retenida o transformada. En general, estos materiales son conformables con facilidad.

Las aleaciones casi-« se componen también de las dos fases « y /7, con sólo una pequeña proporción de /?, es decir, que contienen bajas concentraciones de/?-estabilizadores. Sus propiedades y características de fabricación son similares a las de los materiales «, excepto en la mayor diversidad de microcstructuras y propiedades que son posibles para las aleaciones casi-«.

La principal limitación del titanio es su reactividad química con otros materiales a temperaturas elevadas. Esta propiedad ha hecho necesario el desarrollo de procesos no convencionales de fusión, de refinado y de fundición. En consecuencia, las aleaciones de titanio son bastante caras. A pesar de esta reactividad a alta temperatura, la resistencia a la corrosión de las aleaciones de titanio a temperaturas normales es inusualmente alta; son prácticamente inmunes en una gran variedad de condiciones atmosféricas, ambientes marinos y entornos industriales. La Tabla 13.10 presenta diversas aleaciones de titanio, junto con sus propiedades típicas y aplicaciones. Se utilizan habitualmente en estructuras de aviones, vehículos espaciales, implantes quirúrgicos y en industrias químicas y petroquímicas.

## 13.8 METALES REFRACTARIOS

Los metales que tienen puntos de fusión extremadamente altos se clasifican como metales refractarios. En este grupo se incluyen niobio (Nb), molibdeno (Mo), tungsteno (W) y tántalo o tantalio (Ta). Las temperaturas de fusión oscilan entre 2468°C para el niobio y 3410 °C para el tungsteno, la temperatura de fusión más alta de todos los metales. El enlace interatómico en estos metales es extremadamente fuerte, lo que justifica las temperaturas de fusión, y también los elevados valores de módulo elástico, de resistencia y de dureza, a temperatura ambiente y a temperaturas elevadas. Las aplicaciones de estos metales son muy diversas. Por ejemplo, el tántalo y el molibdeno son aleantes del acero inoxidable para mejorar su resistencia a la corrosión. Las aleaciones de molibdeno se utilizan en matrices

**Tabla 13.10** Composiciones, propiedades mecánicas y aplicaciones típicas para diversas aleaciones comunes de titanio.

| Tipo de aleación | Nombre común (Número UNS) | Composición (% en peso) | Condición | Propiedades mecánicas promedio: Resistencia a tracción (MPa) | Límite elástico (MPa) | Ductilidad (%A en 50 mm) | Aplicaciones |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Comercialmente puro | No aleado (R50250) | 99,5 Ti | Recocido | 484 | 414 | 25 | Cubiertas de motores de combustión, piezas y paneles de fuselaje, equipos resistentes a la corrosión para instalaciones marinas y de procesamiento químico |
| $\alpha$ | Ti-5Al-2,5Sn (R54520) | 5 Al, 2,5 Sn, el resto de Ti | Recocido | 826 | 784 | 16 | Carcasas y anillos de turbinas de gas para motores; equipos de procesado químico que requieren resistencia hasta temperaturas de 480 °C (753 K) |
| Casi $\alpha$ | Ti-8Al-1Mo-1V (R54810) | 8 Al, 1 Mo, 1 V, el resto de Ti | Recocido (dúplex) | 950 | 890 | 15 | Piezas forjadas de componentes para motores a reacción (discos de compresor, platos y distribuidores) |
| $\alpha$-$\beta$ | Ti-6Al-4V (R56400) | 6 Al, 4 V, el resto de Ti | Recocido | 947 | 877 | 14 | Implantes y prótesis de alta resistencia, equipos de procesado químico, componentes estructurales de fuselaje |
| $\alpha$-$\beta$ | Ti-6Al-6V-2Sn (R56620) | 6 Al, 2 Sn, 6 V, 0,75 Cu, el resto de Ti | Recocido | 1050 | 985 | 14 | Cajas de motor de cohetes, aplicaciones estructurales de fuselajes de alta resistencia |
| $\beta$ | Ti-10V-2Fe-3Al | 10 V, 2 Fe, 3 Al, el resto de Ti | Solución + envejecimiento | 1223 | 1150 | 10 | La mejor combinación de alta resistencia y tenacidad de cualquier aleación comercial de titanio; aplicaciones que requieren la uniformidad de propiedades de tracción en zonas superficiales e interiores; componentes de alta resistencia para fuselaje |

**Fuente:** Adaptado de *ASM Handbook,* Vol. 2, *Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials,* 1990. Reproducción autorizada por ASM International, Materials Park, OH.

de extrusión y componentes estructurales en vehículos espaciales, filamentos de bombillas de incandescencia, tubos de rayos X y electrodos de soldadura. El tantalio es inmune a los ataques químicos en prácticamente todos los ambientes, a temperaturas por debajo de 150°C y se utiliza frecuentemente en aplicaciones que requieren materiales resistentes a la corrosión en estas condiciones.

## 13.9 SUPERALEACIONES

Las superaleaciones tienen combinaciones excepcionales de propiedades. La mayoría se utilizan en componentes de turbinas de aviones, que deben soportar la exposición a ambientes extremadamente oxidantes y a temperaturas altas durante períodos de tiempo razonables. La integridad mecánica bajo estas condiciones es fundamental; en este sentido, la densidad es una consideración importante porque las tensiones centrífugas se ven reducidas en componentes rotativos cuando se reduce la densidad. Estos materiales se clasifican de acuerdo con el componente principal de la aleación, que puede ser hierro, níquel y cobalto. Otros elementos de aleación incluyen los metales refractarios (Nb, Mo, W, Ta), cromo y titanio. Estas aleaciones también se clasifican como de hechurado o de moldeo. Las composiciones de varias de ellas se muestran en la Tabla 13.11.

Además de las aplicaciones de turbinas, las superaleaciones se utilizan en reactores nucleares y en equipos de industria petroquímica.

Tabla 13.11 Composiciones para diversas superaleaciones.

| | Composición (% en peso) | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Nombre aleación | **Ni** | Fe | Co | Cr | Mo | W | **Ti** | Al | C | Otros |
| | | | | | Hierro-níquel (hechurable) | | | | | |
| A-286 | 26 | 55,2 | — | 15 | 1,25 | | 2,0 | 0,2 | 0,04 | 0,005 B, 0,3 V |
| Incoloy 925 | 44 | 29 | — | 20,5 | 2,8 | | 2,1 | 0,2 | 0,01 | 1,8 Cu |
| | | | | | Níquel (hechurable) | | | | | |
| Inconcl-718 | 52,5 | 18,5 | — | 19 | 3,0 | | 0,9 | 0,5 | 0,08 | 5,1 Nb, 0.15 máx. Cu |
| Waspaloy | 57,0 | 2,0 máx. | 13,5 | 19,5 | 4,3 | | 3,0 | 1,4 | 0,07 | 0,006 B, 0.09 Zr |
| | | | | | Níquel (moldeo) | | | | | |
| Rene 80 | 60 | — | 9,5 | 14 | 4 | 4 | 5 | 3 | 0,17 | 0,015 B, 0,03 Zr |
| Mar-M-247 | 59 | 0,5 | 10 | 8,25 | 0,7 | 10 | 1 | 5,5 | 0,15 | 0,015 B, 3 Ta, 0,05 Zr, 1,5 Hf |
| | | | | | Cobalto (hechurable) | | | | | |
| Haynes 25 (L-605) | 10 | 1 | 54 | 20 | | 15 | — | — | 0,1 | |
| | | | | | Cobalto (moldeo) | | | | | |
| X-40 | 10 | 1,5 | 57,5 | 22 | | 7,5 | — | — | 0,50 | 0,5 Mn, 0,5 Si |

Fuente: Reproducción autorizada por ASM International.‘ Todos los derechos reservados, www.asmintemational.org.

## 13.10 METALES NOBLES

Los metales nobles o preciosos son un grupo de ocho elementos que tienen alguna característica física en común. Son caros (preciosos) y son superiores o notables (nobles) en propiedades: son característicamente blandos, dúctiles y resistentes a la oxidación. Los metales nobles son plata, oro, platino, paladio, rodio, rutcnio, iridio y osmio. Los tres primeros son los más comunes y se utilizan ampliamente en joyería. La plata y el oro puede reforzarse por solución sólida mediante la aleación con cobre. La plata de ley es una aleación de cobre y plata que contiene, aproximadamente, 7,5% Cu en peso. Algunos contactos eléctricos de circuitos integrados están hechos de oro. El platino se usa en equipos químicos de laboratorio, como catalizador (especialmente en la fabricación de gasolina) y en termopares para medir temperaturas elevadas.

## 13.11 OTRAS ALEACIONES NO FÉRREAS

La discusión anterior contempla la gran mayoría de las aleaciones no férreas, sin embargo, hay otras que se utilizan en gran variedad de aplicaciones de ingeniería, y vale la pena hacer una breve mención de ellas.

El níquel y sus aleaciones son altamente resistentes a la corrosión en diversos medios, especialmente en ambientes alcalinos. El níquel se utiliza a menudo como recubrimiento en algunos metales susceptibles a la corrosión, como medida de protección. El monel es una aleación a base de níquel que contiene aproximadamente 65% Ni en peso y 28% Cu en peso (el elemento restante es hierro), tiene excelentes propiedades mecánicas y es extremadamente resistente a la corrosión. Se utiliza en bombas, válvulas y componentes que están en contacto con ácidos y derivados del petróleo. Como se ha mencionado, el níquel es uno de los principales elementos de aleación en los aceros inoxidables y uno de los principales constituyentes de las superaleaciones.

El plomo, el estaño y sus aleaciones encuentran algún uso como materiales de ingeniería. Tanto el plomo como el estaño son mecánicamente blandos y débiles, presentan bajas temperaturas de fusión, son bastante resistentes a muchos ambientes de corrosión y tienen temperaturas de recristalización por debajo de la temperatura ambiente. Algunas soldaduras comunes son aleaciones de plomo y estaño, que tienen bajas temperaturas de fusión. Las aplicaciones del plomo y de sus aleaciones incluyen escudos de protección de rayos X y baterías de almacenamiento. El estaño se usa principalmente como un recubrimiento muy delgado en el interior de latas de acero al carbono que se utilizan para envasar alimentos; este revestimiento inhibe las reacciones químicas entre el acero y los productos alimenticios.

El zinc sin alear también es un metal relativamente blando que tiene una baja temperatura de fusión y una temperatura de recristalización por debajo de la temperatura ambiente. Químicamente, es reactivo en varios medios comunes y, por tanto, susceptible a la corrosión. El acero galvanizado es sólo acero al carbono que ha sido rccubicrto con una capa fina de zinc; el zinc se corroe de manera preferente y protege el acero (Sección 18.9). Las principales aplicaciones del acero galvanizado son domésticas (chapas, vallas, pantallas, tornillos, etc.). Las aplicaciones más comunes de las aleaciones de zinc incluyen candados, accesorios de fontanería, componentes de automoción y de oficina.

Aunque el zirconio es relativamente abundante en la corteza terrestre, no ha sido hasta las últimas décadas que se han desarrollado técnicas de afino comerciales. El zirconio y sus aleaciones son dúctiles y tienen características mecánicas comparables a las de aleaciones de titanio y de aceros inoxidables austeníticos. Sin embargo, el principal activo de estas aleaciones es su resistencia a la corrosión en gran número de medios corrosivos, incluida el agua sobrecalentada. Además, el zirconio es transparente a los neutrones, de manera que sus aleaciones se han utilizado como revestimiento para el combustible de uranio en reactores nucleares refrigerados por agua. En términos de costes, estas aleaciones son a menudo los materiales elegidos para intercambiadores de calor, interior de reactores y sistemas de tuberías para el procesamiento químico y la industria nuclear. También se usan en artefactos incendiarios y en dispositivos de sellado para tubos de vacío.

## CONTENIDOS INNOVADORES

### *Aleaciones metálicas utilizadas en las monedas de euro*

El 1 de enero de 2002, el curo se convirtió en la única moneda de curso legal en doce países de Europa. Desde esa fecha, otras naciones se han incorporado a la Unión Monetaria Europea y han adoptado el euro como moneda oficial. Las monedas de euro se acuñan en ocho denominaciones diferentes: 1 y 2 euros, así como 50, 20, 10, 5, 2 y 1 céntimos de curo. Cada moneda tiene un diseño común en una cara y el diseño del reverso es una de las diferentes elecciones de los países de la Unión Monetaria. Algunas de estas monedas se muestran en la Figura 13.7.

Para decidir qué aleaciones metálicas se utilizarían para estas monedas se consideraron una serie de cuestiones, la mayoría de ellas centradas en las propiedades del material.

- La capacidad de distinguir una moneda de otra es importante. Esto se puede lograr con monedas de diferentes tamaños, colores y formas. En cuanto al color, las aleaciones elegidas deben conservar sus colores distintivos, lo que significa que no deben empañarse al aire ni en ningún otro ambiente habitual.
- La seguridad es un tema importante, es decir, se han de producir monedas que sean difíciles de falsificar. La mayoría de las máquinas expendedoras utilizan la conductividad eléctrica para identificar monedas y evitar el uso de monedas falsas. Esto significa que cada moneda ha de tener su propia y única *firma electrónica,* que depende de la composición de su aleación.

**Figura 13.7** Fotografía que muestra monedas de 1 euro, 2 euros, 20 céntimos de euro y 50 céntimos de curo. (Fotografía cortesía de Outokumpu Copper).

- Las aleaciones elegidas deben ser *aeuñables,* o que se pueda generar un relieve con facilidad, es decir, suficientemente blandas y dúctiles para permitir relieves de diseño que se estampen en las superficies de la moneda.
- Las aleaciones deben ser resistentes al desgaste (es decir, duras y resistentes) para su uso a largo plazo y de manera que los relieves estampado en las superficies de las monedas se mantengan. Durante la operación de estampación se produce endurecimiento por deformación (Sección 9.10), lo que mejora la dureza.
- Se requiere un alto grado de resistencia a la corrosión en las aleaciones seleccionadas, en ambientes comunes, para asegurar un mínimo de pérdidas de material durante el período de vida de las monedas.
- Es altamente deseable usar aleaciones cuyos metales base puedan mantener su valor intrínseco.
- La reciclabilidad de las aleaciones es otro de los requisitos para su utilización.
- Las aleaciones de las que están hechas las monedas deben relacionarse con aspectos relativos a la salud humana, es decir, que han de tener características antibacterianas para que no crezcan microorganismos indeseables en sus superficies.

El metal base seleccionado para todas las monedas de euro fue el cobre, porque este elemento y sus aleaciones satisfacen estos criterios. Varias aleaciones de cobre diferentes y combinaciones de aleaciones se utilizan para las ocho monedas diferentes, como sigue:

- Moneda de 2 euros: Esta moneda se denomina *bimetálica* y consiste en un anillo exterior y un disco interior. Para el anillo exterior se utiliza una aleación 75Cu-25Ni que tiene color plata. El disco interior se compone de una estructura laminar multicapa: níquel de alta pureza cubierto por ambas caras de una aleación de latón niquelado (75Cu-20Zn-5Ni), de color dorado.
- Moneda de 1 curo: Esta moneda también es bimetálica, pero las aleaciones utilizadas para el anillo externo y el disco interno se invierten respecto de las moneda de 2 euros.
- Monedas de 50, 20 y 10 céntimos de euro: Estas monedas están hechas de una aleación denominada “oro nórdico” (89Cu-5Al-5Zn-lSn).
- Monedas de 5, 2 y I céntimos de euro: para estas piezas se utiliza acero cobreado.

El apéndice B se tabulan una amplia variedad de propiedades (densidad, módulo elástico, límite elástico y resistencia a tracción, resistividad eléctrica, coeficiente de dilatación térmica, etc.) de un gran número de metales y aleaciones.

## RESUMEN

**Aleaciones férreas (férricas)**

- Las *aleaciones férreas* o férricas (aceros y fundiciones) son aquellas en las que el hierro es el componente principal. La mayoría de los aceros contienen menos de 1,0% C en peso y, además, otros elementos de aleación que los hacen susceptibles a tratamientos térmicos, a una mejora de las propiedades mecánicas y/o más resistentes a la corrosión.
- Las aleaciones férreas son ampliamente utilizadas en ingeniería por lo siguiente:
  Los compuestos que contienen hierro son muy abundantes.
  Las técnicas de extracción, afino y fabricación son económicas y asequibles.
  Se pueden adaptar para tener una amplia variedad de propiedades mecánicas y físicas.
- Las limitaciones de las aleaciones férricas incluyen:
  Densidades relativamente altas.
  Conductividades eléctricas comparativamente bajas.
  Susceptibilidad a la corrosión en ambientes comunes.
- Los tipos más comunes de acero son los bajos en carbono, de alta resistencia y baja aleación (HSL/\), medios en carbono, de herramientas e inoxidables.
- Los aceros al carbono contienen (además de carbono) pequeñas cantidades de manganeso y concentraciones residuales de otras impurezas.
- Los aceros inoxidables se clasifican, de acuerdo con el principal constituyente microestructural, en tres grupos: fcrríticos, austcníticos y martcnsíticos.
- Las fundiciones presentan contenidos de carbono mayores que los de los aceros (entre un 3,0% y un 4,5% C en peso, normalmente), así como otros elementos de aleación, en particular de silicio. Para estos materiales, la mayor parte del carbono está en forma de grafito en lugar de estar combinado con hierro en forma de cementita.
- Las fundiciones se clasifican en cuatro grupos: grises, dúctiles (o esferoidales), maleables (o nodulares) y de grafito compacto (CGI); los tres últimos grupos son bastante dúctiles.

**Aleaciones no férreas (no férricas)**

Todas las demás aleaciones caen dentro de la categoría de no férreas (no férricas), que se subdivide según el metal base o alguna característica distintiva que es compartida por un grupo de aleaciones.

- Las aleaciones no férricas pueden subdividirse en aleaciones de forja o de fundición. Las que son susceptibles de ser conformadas por deformación se clasifican como de forja. Las aleaciones para fundición son relativamente frágiles y, por tanto, son más convenientes para fabricación por colada.
- Se han tratado las clasificaciones de siete aleaciones no férreas: cobre, aluminio, magnesio, titanio, metales refractarios, superaleaciones y metales nobles, así como un grupo variado (níquel, plomo, estaño, zinc y zirconio).

## Términos y conceptos importantes

Acero al carbono
Acero aleado
Acero de baja aleación y alta resistencia (HSLA)
Acero inoxidable
Aleación férrea
Aleación hechurada
Aleación no férrea
Bronce
Denominación del tratamiento
Fundición blanca
Fundición de grafito compacto (CGI)
Fundición de hierro
Fundición dúctil o esferoidal
Fundición gris
Fundición maleable o nodular
Latón
Resistencia específica

## REFERENCIAS

*ASM Handbook.* Vol. 1, *Properties and Selection: Irons, Steels, and High-Performance Alloys,* ASM International, Materials Park, OH, 1990.

*ASM Handbook,* Vol. 2, *Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials,* ASM International, Materials Park. OH, 1990.

Davis. J. R. (Editor), *Cast Irons,* ASM International, Materials Park. OH. 1996.

Dieter, G. E., *Mechanical Metallurgy,* 3rd edition, McGraw-Hill. New York, 1986. Chapters 15-21 provide an excellent discussion of various metal-forming techniques.

Frick. J. (Editor), *Woldmans Engineering Alloys,* 9th edition, ASM International, Materials Park, OH, 2000.

Henkel, D. P. y A. W. Pense, *Structures and Properties of Engineering Materials,* 5th edition, McGraw-Hill, New York, 2001.

*Metals and Alloys in the Unified Numbering System.* 12th edition. Society of Automotive Engineers and American Society for Testing and Materials. Warrendale, PA. 2012.

*Worldwide Guide to Equivalent Irons and Steels,* 5th edition, ASM International, Materials Park, OH. 2006.

*Worldwide Guide to Equivalent Nonferrous Metals and Alloys.* 4th edition. ASM International, Materials Park, OI1,2001.

## CUESTIONES Y PROBLEMAS

### *Aleaciones férreas*

**13.1** **(a)** Enumerar las cuatro clasificaciones de aceros.
**(b)** Para cada grupo, describir brevemente las propiedades y principales aplicaciones.

**13.2** **(a)** Citar tres razones por las que las aleaciones férreas son tan ampliamente utilizadas.
**(b)** Citar tres características de las aleaciones férreas que limitan su utilización.

**13.3** ¿Cuál es la función de los elementos de aleación en los aceros de herramientas?

**13.4** Calcular el porcentaje en volumen de grafito, $K_{Gn}$ en una fundición con 3,5% C en peso, suponiendo que todo el carbono está en forma de grafito. Estimar densidades de 8,0 y 2,5 g/cm' para la ferrita y el grafito, respectivamente.

**13.5** A partir de la microestructura, explicar brevemente por qué la fundición gris es frágil y débil a tracción.

**13.6** Comparar las fundiciones grises y las fundiciones maleables con respecto a

**(a)** la composición y el tratamiento térmico,
**(b)** la microestructura, y
**(c)** las características mecánicas.

**13.7** Comparar las fundiciones blancas y las fundiciones nodulares con respecto a

**(a)** la composición y el tratamiento térmico,
**(b)** la microestructura, y
**(c)** las características mecánicas.

**13.8** ¿Es posible fabricar piezas de gran tamaño y con grandes dimensiones transversales en fundición maleable? ¿Por qué sí o por qué no?

### *Aleaciones no férreas*

**13.9** ¿Cuál es la principal diferencia entre aleaciones de forja y de fundición?

**13.10** ¿Por qué los remaches de una aleación de aluminio 2017 deben ser refrigerados antes de ser utilizados?

**13.11** ¿Cuál es la principal diferencia entre las aleaciones tratables térmicamente y las no tratables térmicamente?

**13.12** Asignar características, limitaciones y aplicaciones a los siguientes grupos de aleaciones: aleaciones de titanio, metales refractarios, supcralcaciones y metales nobles.

## PROBLEMAS DE DISEÑO

### *Aleaciones férreas*
### *Aleaciones no férreas*

**13.DI** A partir de la siguiente lista de metales y aleaciones:

| | |
|---|---|
| Acero al carbono | Magnesio |
| Latón | Zinc |
| Fundición gris | Acero de herramientas |
| Platino | Aluminio |
| Acero inoxidable | Tungsteno |
| Aleación de titanio | |

Seleccionar el metal o aleación que resulte más adecuado para cada una de las aplicaciones siguientes y citar al menos una razón para su elección:

**(a)** Bloque de motor de combustión interna

**(b)** Intercambiador de calor por condensación de vapor

**(c)** Alabes de turbo ventilador de motores

**(d)** Brocas

**(e)** Contenedor criogénico (para muy baja temperatura)

(f) Usos pirotécnicos (en bengalas y fuegos artificiales)

(g) Elementos de homo para altas temperaturas para su uso en atmósferas oxidantes

**13.D2** Un grupo de nuevos materiales son los vidrios metálicos (o metales amorfos). Escribir un ensayo sobre estos materiales en el que se traten los aspectos siguientes:

**(a)** composiciones de algunos vidrios metálicos comunes,

(b) características de estos materiales que los hacen tecnológicamente atractivos,

**(c)** características que limitan su utilización,

**(d)** usos actuales y potenciales, y

**(e)** al menos una técnica que se utilice para producir vidrios metálicos.

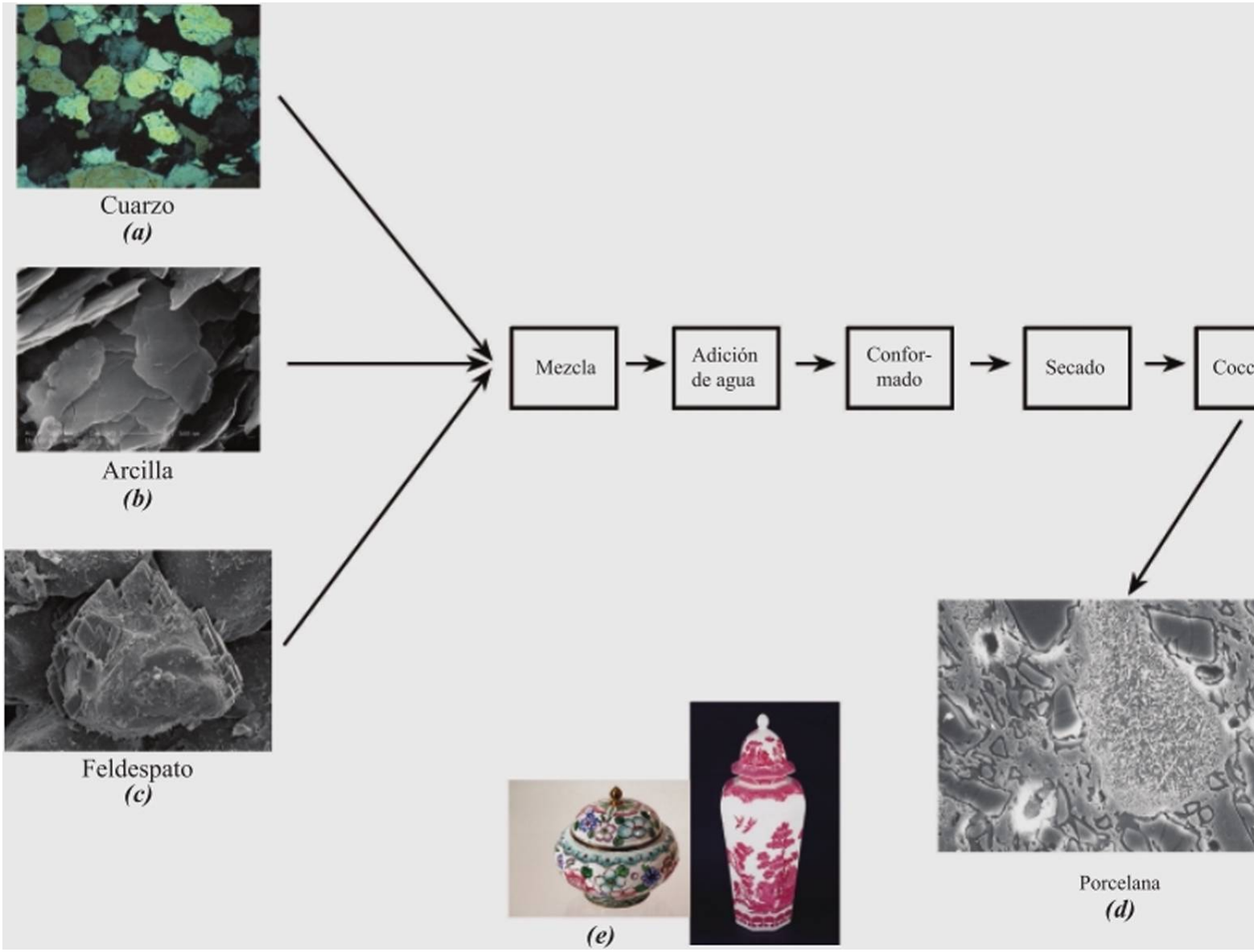
**13.D3** De las aleaciones siguientes, elegir las que puede ser reforzadas mediante tratamiento térmico, trabajo en frío o ambos: titanio R50500, magnesio AZ31B, aluminio 6061, bronce fosforoso C51000, plomo, acero 6150, acero inoxidable 304 y cobre berilio C17200.

**13.D4** Un elemento estructural de 100 mm de largo debe ser capaz de soportar una carga de 50 000 N sin experimentar ninguna deformación plástica. A partir de los datos siguientes para latón, acero, aluminio y titanio, clasificarlos de menor a mayor valor en base a estos criterios.

| Aleación | Limite elástico (MPa) | Densidad (g/cm$^3$) |
|---|---|---|
| Latón | 345 | 8,5 |
| Acero | 690 | 7,9 |
| Aluminio | 275 | 2,7 |
| Titanio | 480 | 4,5 |

**13.D5** Discutir si sería aconsejable el trabajo en caliente o el trabajo en frío para los siguientes metales y aleaciones, en base a su temperatura de fusión, resistencia a la oxidación, resistencia a la fluencia y grado de fragilidad: estaño, tungsteno, aleaciones de aluminio, aleaciones de magnesio y un acero 4140.

# Capítulo 14 Propiedades y aplicaciones de los cerámicos




L^as micrografías superiores muestran partículas de (a) cuarzo, (t>) arcilla y (c) feldespato, que son los componentes principales de la porcelana. Para elaborar un objeto de porcelana, estos tres ingredientes se mezclan en las proporciones adecuadas, se añade agua y se forma un objeto con la forma deseada (ya sea por colada de barbotina o por conformado hidroplástico). A continuación, la mayor parte del agua se elimina durante una operación de secado y el objeto se cuece a una temperatura elevada con el fin de mejorar su resistencia y otras propiedades deseables. La decoración de una pieza de porcelana es posible mediante la aplicación de un esmalte en su superficie, (ó) Micrografía electrónica de una porcelana cocida, (e) y (O Objetos de arte de porcelana cocidos y vitrificados.

[Figura (a) Cortesia de Gregory C. Finn. Brock University; (/>) cortesia de Hefa Cheng y Martin Reinhard. Stanford University; (c) cortesia de Martin Lee. de University of Glasgow; (</) cortesia de H.G. Brinkies. Swinburne University of Technology, Hawthorn Campus, Hawthorn, Victoria, Australia; *(e)* © Maria Natalia Morales / iStockphoto y (/) £> arturoli / iStockphoto.]

## ¿POR QUÉ ESTUDIAR *Propiedades y aplicaciones de los cerámicos?*

Algunas de las propiedades de los cerámicos pueden explicarse por sus estructuras. Por ejemplo: (a) la transparencia óptica de materiales de vidrio inorgánico se debe, en parte, a su carácter no cristalino: (b) la hidroplasticidad de las arcillas (es decir, el comportamiento plástico tras la adición de agua) se relaciona con las interacciones entre las moléculas de agua y las estructuras de las arcilla (Secciones 4.11 y 17.9 y Figura 4.15): y (c) los comportamientos magnéticos y ferroeléctricos permanentes de algunos materiales cerámicos se explican por sus estructuras cristalinas (Secciones 21.5 y 19.24).

### Objetivos de aprendizaje

Después de estudiar este capítulo se debería poder hacer lo siguiente:

1. Explicar brevemente por qué hay una dispersión significativa en los valores de tensión de rotura para muestras idénticas del mismo material cerámico.
2. Calcular la resistencia a flexión de probetas cilíndricas de cerámica sometidas a tensión por tres puntos hasta rotura.
3. A partir de consideraciones de deslizamiento, explicar por qué los materiales cerámicos cristalinos normalmente son frágiles.
4. Describir el proceso de producción de vitrocerámicas.
5. Nombrar los dos tipos de productos de arcilla y dar dos ejemplos de cada uno.
6. Citar tres requisitos importantes que normalmente deben cumplir los cerámicos refractarios y los cerámicos abrasivos.
7. Describir el mecanismo por el cual el cemento endurece cuando se añade agua.
8. Nombrar tres formas de carbono discutidas en este capítulo y, para cada una, indicar al menos dos características específicas.

## 14.1 INTRODUCCIÓN

Los materiales cerámicos y sus estructuras cristalinas se han comentado brevemente en los capítulos 1 y 4. Hasta finales de los años 60, las "cerámicas tradicionales" eran los materiales más importantes de este tipo, para los cuales la materia prima principal es la arcilla. Algunos productos que se consideran "cerámicos tradicionales" son porcelana, ladrillos, azulejos y, además, vidrios y cerámicos refractarios. En los últimos tiempos se ha progresado significativamente en el conocimiento de estos materiales y de los fenómenos responsables de sus propiedades únicas. En consecuencia, estos materiales han evolucionado a una nueva generación y el término *cerámica* ha adquirido un significado mucho más amplio. De una manera u otra, estos nuevos materiales tienen un lugar destacado en el momento actual; las industrias electrónica, informática, comunicación, acrocspacial y un sinfín de otras, se basan en estos materiales.

En este capítulo se comentan los diagramas de fases y las características mecánicas de los materiales cerámicos. Las técnicas de fabricación de estos materiales se comentan en el Capítulo 17.

# Diagramas de fases en materiales cerámicos

Los diagramas de fases de muchos sistemas cerámicos se han determinado experimentalmente. En los diagramas binarios o de dos componentes es frecuente que los dos componentes sean compuestos que comparten un elemento común, a menudo oxígeno. Estos diagramas pueden tener configuraciones similares a los sistemas metal-metal, y se interpretan de la misma manera. Una revisión de la interpretación de los diagramas de fases se encuentra en la Sección 11.8.

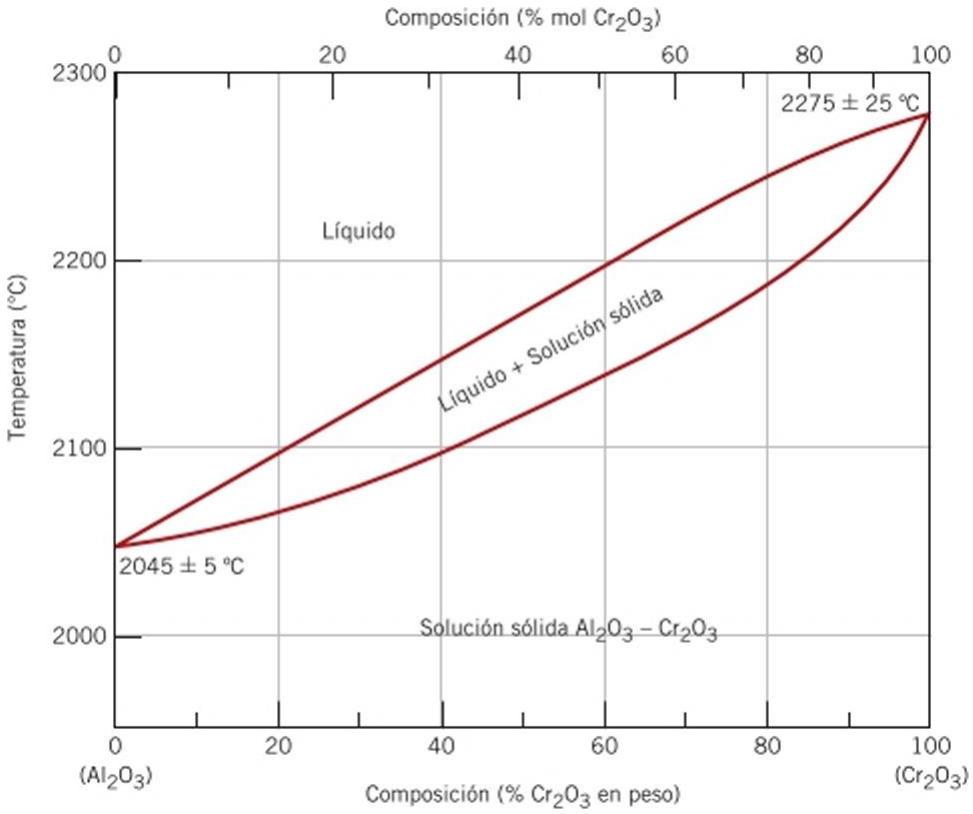



Figura 14.1 Diagrama de fases del sistema óxido de aluminio-óxido de cromo. (Adaptado de E. N. Bunting, "Phase Equilibria in the System $Cr_2O_3$-ALO;". *Bur. Standards J. Research,* 6, 1931, p. 948).

## 14.2 SISTEMA $Al_2O_3$-$Cr_2O_3$

Uno de los diagramas de fases de materiales cerámicos relativamente simples es el del sistema de óxido de aluminio-óxido de cromo (Figura 14.1). Este diagrama tiene la misma forma que el diagrama isomorfo de cobre-níquel (Figura 11.3a), que consta de una región de fase líquida y una región sólida separadas por una región bifásica sólido-líquido que tiene la forma de una cuchilla. La solución sólida $Al_2O_3$-$Cr_2O$; es sustitucional y en ella los iones de Al' sustituyen a los de Cr' y viceversa. Existe para todas las composiciones, por debajo del punto de fusión de $A1_2O_3$, porque los iones de aluminio y de cromo tienen la misma carga, así como radios similares (0,053 y 0.062 nm, respectivamente). Además, tanto ALO, como $Cr_2O_3$ tienen la misma estructura cristalina.

## 14.3 SISTEMA MgO-$Al_2O_3$

El diagrama de fases para el sistema óxido de aluminio-óxido de magnesio (Figura 14.2) es similar en muchos aspectos al diagrama de plomo-magnesio (Figura 11.19). Existe una fase intermedia, o mejor, un compuesto denominado *espinela,* cuya fórmula química es $MgALO_4$ (o MgO-ALO;). A pesar de que la espinela es un compuesto distinto (de composición 50% mol ALO;-50% mol MgO, con 72% en peso de ALO; y 28% en peso de MgO), se representa en el diagrama de fases como un campo monofásico en lugar de una línea vertical, como sucede con $Mg_2Pb$ (figura 11.19). Es decir, hay una gama de composiciones para las que la espinela es un compuesto estable, por tanto no es estequiométrica, salvo que tenga una composición de 50% mol ALO;-50% mol de MgO. Además, la solubilidad de ALO; en MgO es limitada por debajo de aproximadamente 1400°C en el extremo izquierdo de la Figura 14.2, debido principalmente a las diferencias en la carga y radio de los iones $Mg^2$ y $Al^{3+}$ (0,072 frente a 0,053 nm). Por las mismas razones, MgO es prácticamente insoluble en ALO;, como se evidencia por la falta de una solución sólida terminal

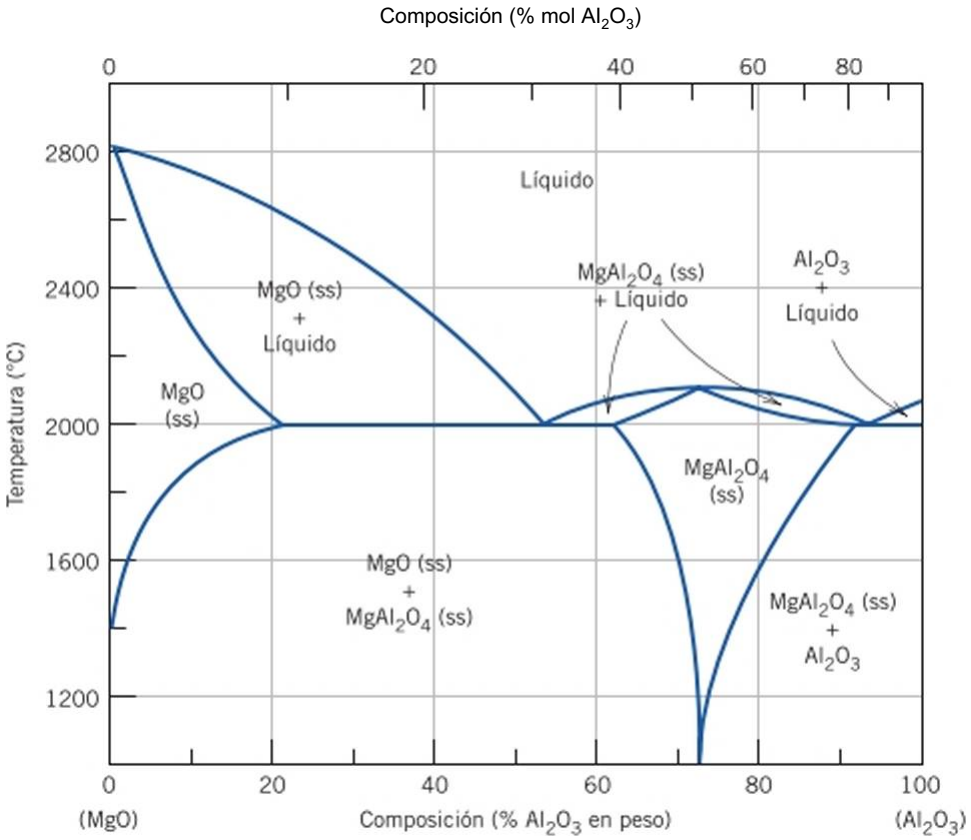



**Figura 14.2** Diagrama de fases del sistema óxido de magnesio- óxido de aluminio; ss indica solución sólida- (Adaptado de B. Hallstedt, "Thermodynamic Assessment of the System MgO-AljOj J. 4m. *Ceram. Soc.,* 75(6], 1502 (1992). Reproducción autorizada por American Ceramic Society).

en el lado derecho del diagrama de fases. En este sistema hay también dos eutécticos, uno a cada lado del campo de fase espinela, y la espinela estequiométrica funde de manera congruente a, aproximadamente, 2100°C.

## 14.4 SISTEMA $ZrO_2$-CaO

Otro importante sistema cerámico binario es el de óxido de zirconio (zirconia) y óxido de calcio, y una parte de este diagrama se muestra en la Figura 14.3. El eje horizontal se extiende hasta sólo aproximadamente 31% en peso de CaO (50% mol de CaO), composición en la que se forma el compuesto $CaZrO_3$. Cabe señalar que para este sistema se encuentra una reacción eutéctica (2250 °C, 23% CaO en peso) y dos eutectoides (1000°C, 2,5% CaO en peso y 850 °C, 7,5% CaO en peso).

De la misma forma, se puede observar en la Figura 14.3 que la fase $ZrO_2$ tiene tres estructuras cristalinas diferentes en este sistema: tetragonal, monoclínica y cúbica. El $ZrO_2$ puro experimenta una transformación de estructura tetragonal a monoclínica alrededor de 1150°C, y un cambio de volumen relativamente grande acompaña a esta transformación, formándose fisuras que inutilizan el cerámico. Este problema se resuelve "estabilizando" la zirconia mediante la adición de un 3 a un 7% en peso de CaO. En este intervalo de composiciones y a temperaturas por encima de 1000°C, aproximadamente, están presentes tanto la fase cúbica como la tetragonal. Al enfriar hasta temperatura ambiente, en condiciones de enfriamiento normales, no se forman ni la fase monoclínica ni $CaZr_4O_9$ (como se indica en el diagrama de fases); en consecuencia, las fases cúbica y tetragonal quedan retenidas y se evita la formación de fisuras. Un material de óxido de zirconio con un contenido de óxido de calcio, en el intervalo citado, se denomina *zirconia parcialmente estabilizada,* o PSZ. El óxido de ytrio (Y2O3) y el óxido de magnesio también se utilizan como agentes estabilizantes. Además, para mayores contenidos de estabilizadores, sólo puede retenerse la fase cúbica a temperatura ambiente; de modo que el material está totalmente estabilizado.

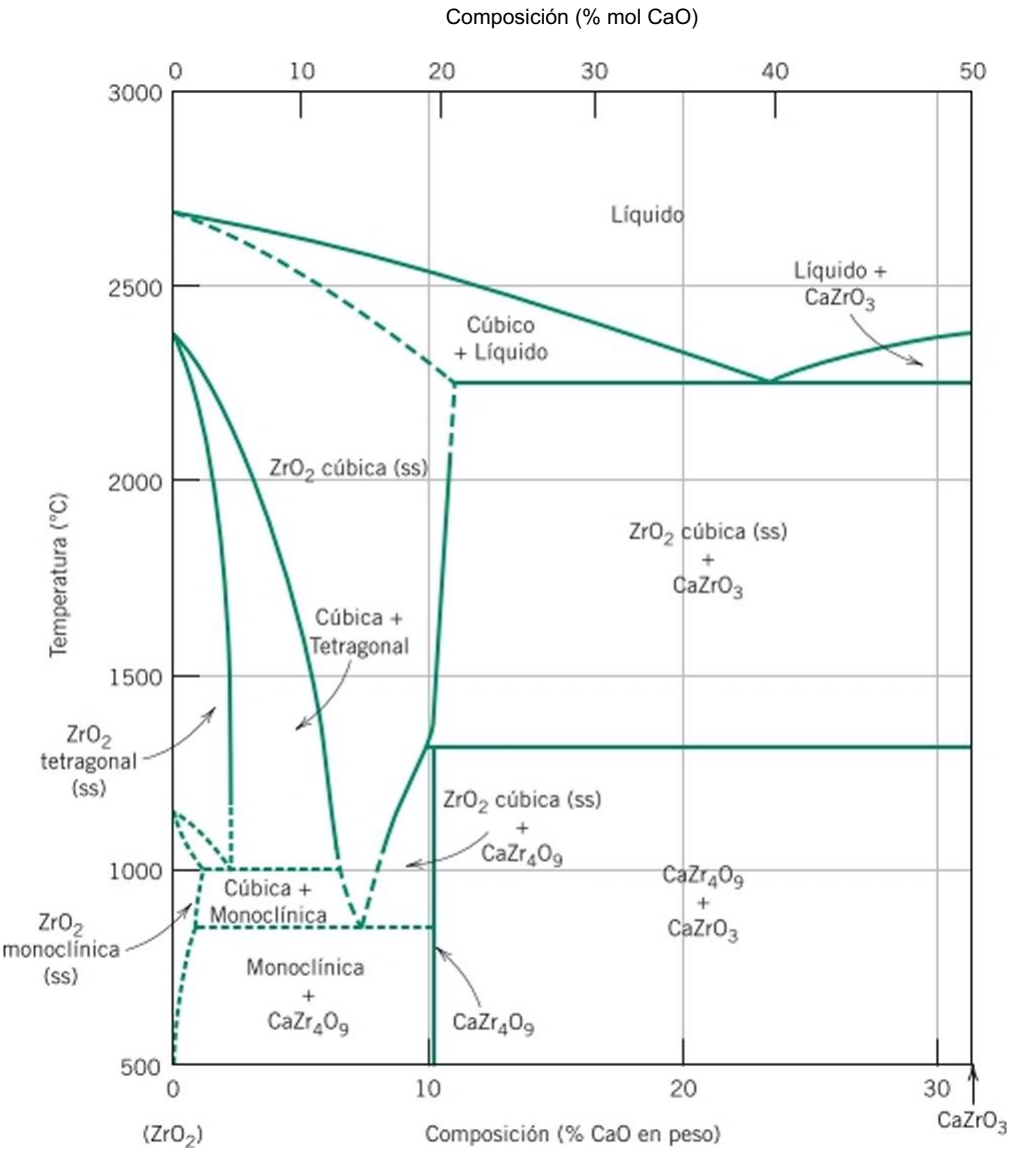



Figura 14.3 Porción del diagrama de fases del sistema zirconia-óxido de calcio; ss indica solución sólida. (Adaptado de V. S. Stubican y S. P. Ray, "Phase Equilibria and Ordering in the System $ZrO_2$-CaO", *J. Am. Ceram. Soc.,* 60111-12] 535 (1977). Reproducción autorizada por American Ceramic Society).

## 14.5 SISTEMA $SiO_2$-$Al_2O_3$

Comercialmente, el sistema de sílice-alúmina es muy importante debido a que los principales constituyentes de muchos materiales refractarios de cerámica son estos dos óxidos. La Figura 14.4 muestra el diagrama $SiO_2$-$Al_2O_3$. La forma polimorfica de la sílice que es estable a estas temperaturas se denomina *cristobalita,* cuya celda unidad se muestra en la Figura 4.11. La sílice y la alúmina no son mutuamente solubles, lo que se evidencia por la ausencia de soluciones sólidas terminales en ambos extremos del diagrama de fases. Asimismo, hay que señalar que el compuesto intermedio $3Al_2O_3$-$2SiO_2$, *mullita,* existe y se representa como un campo de fase estrecho en la figura 14.4; además, la mullita funde de manera incongruente a 1890°C. Existe un único eutèctico a 1587°C y 7,7% $A1_2O_3$ en peso. En la Sección 14.13 se comenta acerca de materiales cerámicos refractarios, para los que los componentes principales son sílice y alúmina.

***Autoevaluación 14.1*** (a) Para el sistema $SiO_2$-$Al_2O_3$, ¿cuál es la temperatura máxima posible sin que se forme una fase líquida? (b) ¿A qué composición o sobre qué intervalo de composiciones se alcanzará esta temperatura máxima?

(Respuesta en www.rcverte.com microsites callistcr2c).

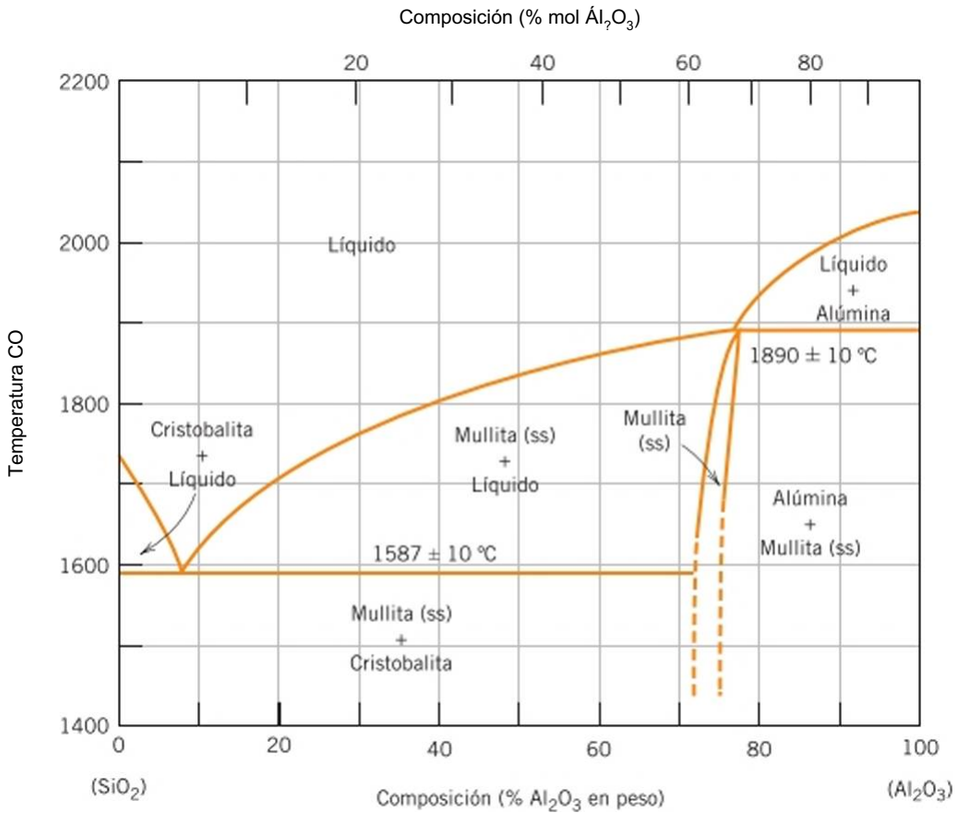



**Figura 14.4**
Diagrama de fases del sistema silica-alúmina; ss indica solución sólida. (Adaptado de F. J. Klug, S. Prochazka, y R. H. Doremus, "Alumina-Silica Phase Diagram in the Mullite Region", *J. Am. Ceram. Soc.,* 70(10], 758 (1987). Reproducción autorizada por American Ceramic Society).

# Propiedades mecánicas

Antes de la Edad de Bronce, las herramientas y las vasijas se hacían principalmente de piedra (cerámica). Hace unos 3000 a 4000 años se inició el uso generalizado de metales debido a su tenacidad, que se deriva de su ductilidad. Durante la mayor parte de esta época, el uso de materiales cerámicos estaba un tanto limitado debido a su naturaleza frágil. El principal inconveniente era la predisposición a la fractura catastrófica de una manera frágil con muy poca absorción de energía. Aunque se están desarrollando nuevos materiales compuestos y otros materiales cerámicos multifase con tenacidad mejorada (a menudo imitando compuestos cerámicos de origen natural, como conchas de mar), la mayoría de los materiales cerámicos actualmente en uso son frágiles.

## 14.6 FRACTURA FRÁGIL DE LOS MATERIALES CERÁMICOS

En respuesta a una carga de tracción aplicada a temperatura ambiente, tanto los cerámicos cristalinos como los no cristalinos casi suelen presentar fractura antes de cualquier deformación plástica. Los lemas sobre la fractura frágil y la mecánica de fractura, tratados en las Secciones 10.4 y 10.5, también están relacionados con la fractura de los materiales cerámicos y se revisarán brevemente en este contexto.

El proceso de fractura frágil consiste en la formación y propagación de fisuras a través de la sección transversal del material en una dirección perpendicular a la carga aplicada. El crecimiento de la grieta en los cerámicos cristalinos puede ser transgranular (es decir, a través de los granos) o intergranular (es decir, a lo largo de los límites de grano). En la fractura transgranular (o clivaje), las fisuras se propagan a lo largo de planos cristalográficos específicos (planos de clivaje o de descohesión), que son planos de alta densidad atómica.

Los valores de resistencia a rotura medidos en la mayoría de los materiales cerámicos son sustancialmente menores que los prcdichos por la teoría de las fuerzas de enlace entre átomos. Esto puede explicarse por la existencia de defectos muy pequeños, omnipresentes en el material, que se comportan como concentradores de tensión, lugares en que se amplifica la magnitud de una tensión de tracción aplicada, sin que exista ningún mecanismo para frenar o

desviar las grietas, como la deformación plástica. En cerámicos monofásicos (monolíticos), el grado de amplificación de la tensión depende de la longitud de la fisura y del radio de curvatura de su punta, de acuerdo con la Ecuación 10.1, siendo mayor para defectos largos y puntiagudos. Estos concentradores de tensión pueden ser irregularidades superficiales o grietas interiores (microgrietas), poros intentos, inclusiones y los vértices de granos, que son prácticamente imposibles de eliminar o controlar. Por ejemplo, incluso la humedad y la contaminación atmosférica pueden introducir grietas superficiales en fibras de vidrio recién estiradas, afectando perjudicialmente a la resistencia. Una concentración de tensión en la punta de un defecto puede causar la formación de una grieta que se puede propagar hasta la rotura.

La medida de la capacidad de un material cerámico para resistir la fractura cuando una grieta está presente se especifica en términos de tenacidad de fractura. La tenacidad de fractura en deformación plana $K_k$, que se comenta en la Sección 10.5, se define mediante la expresión

La tenacidad de fractura en deformación plana para propagación de fisura superficial en modo I [Figura. 10.10a]

$$K_{/c} = Ya \tag{14.1}$$

donde $Y$ es un parámetro adimensional o función que depende de las geometrías tanto de la muestra como de la fisura, $a$ es la tensión aplicada y $a$ es la longitud de una grieta superficial o la semilongitud de una grieta interna. La propagación de la fisura no se producirá siempre y cuando el valor del primer miembro de la ecuación 14.1 sea menor que la tenacidad a fractura en deformación plana del material. Los valores de tenacidad de fractura en deformación plana en materiales cerámicos son menores que en metales, y normalmente están por debajo de 10 MPa x'm. Los valores de $K!_c$ para diversos materiales cerámicos se incluyen en la Tabla 10.1 y en la Tabla B.5 del Apéndice B.

En determinadas circunstancias, la fractura de materiales cerámicos ocurre por la propagación lenta de fisuras, cuando la tensión es estática y cuando el segundo miembro de la Ecuación 14.1 sea menor que $K_{fc}$. Este fenómeno se llama *fatiga estática o fractura retardada.* El uso del término *fatiga* es engañoso porque la rotura puede ocurrir en ausencia de tensiones cíclicas (la fatiga en metales se comenta en el Capítulo 10). Este tipo de rotura es especialmente sensible a las condiciones ambientales, sobre todo cuando existe humedad atmosférica. Con respecto al mecanismo, probablemente se da un proceso de corrosión bajo tensión en las puntas de la grieta. Es decir, la combinación de un esfuerzo de tracción aplicado y la humedad del aire en las puntas las fisuras hace que los enlaces iónicos se rompan; esto conduce a un alargamiento (y afilado) de las grietas hasta que, en última instancia, una fisura crece hasta un tamaño capaz de propagar rápidamente de acuerdo con la Ecuación 10.3. Además, la duración de aplicación de la tensión hasta rotura, disminuye al aumentar la tensión. En consecuencia, al especificar la *resistencia a la fatiga estática,* el tiempo de aplicación de la tensión también debe ser estipulado. Los vidrios de silicato son especialmente susceptibles a este tipo de fracturas, que se ha observado igualmente en otros materiales cerámicos como porcelana, cemento Portland, cerámicos de alúmina, titanato de bario y nitruro de silicio.

Por lo general, hay una variación y dispersión considerables en los valores de resistencia a fractura para distintas probetas de un material cerámico frágil determinado. La distribución de los valores de resistencia a fractura para un material de nitruro de silicio, se muestra en la Figura 14.5. Este fenómeno puede explicarse por la relación de la resistencia a fractura con la probabilidad de existencia de un defecto que sea capaz de iniciar una grieta. Esta probabilidad varía de una probeta a otra para un mismo material y depende de la técnica de fabricación y de cualquier tratamiento posterior. El tamaño o el volumen de la pieza también influye en la resistencia a fractura: cuanto mayor es la probeta, mayor es la probabilidad de existencia de fallo y menor es la resistencia a rotura.

En el caso de esfuerzos de compresión, no hay amplificación de tensión asociada con ningún tipo de defecto existente. Por esta razón, los cerámicos frágiles muestran valores de resistencia a compresión mucho mayores que a tensión (del orden de un factor de 10) y se utilizan generalmente cuando las condiciones de carga son a compresión. Del mismo modo, la resistencia a rotura de un cerámico frágil puede ser mejorada sustancialmente mediante la imposición de esfuerzos residuales de compresión en su superficie. Esto se puede lograr mediante tratamientos térmicos (Sección 17.8).

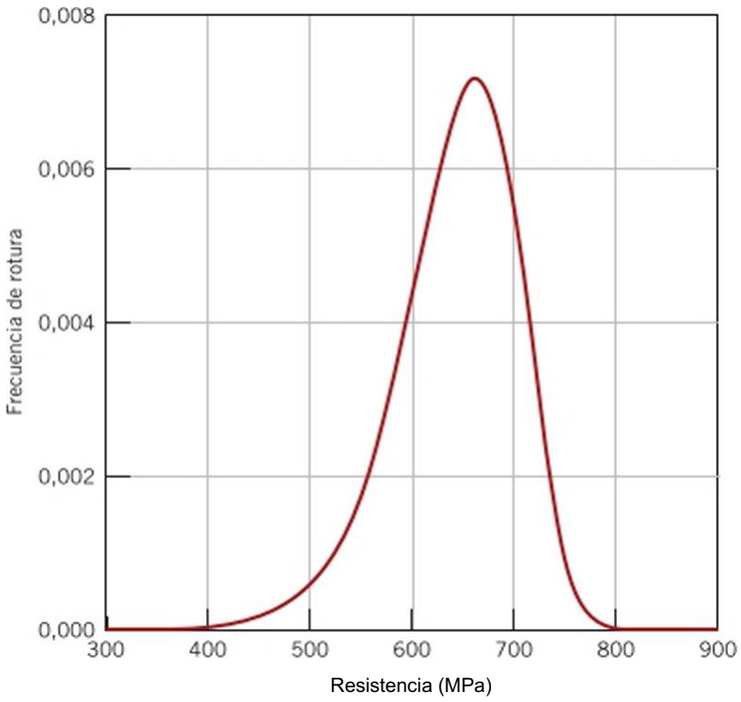



Figura 14.5 Distribución de las frecuencias de resistencia a rotura determinadas para un material de nitruro de silicio.

Se han desarrollado teorías estadísticas que, junto con los datos experimentales, se utilizan para determinar el riesgo de fractura para un material determinado; el análisis de estas teorías va más allá del alcance de este texto. Sin embargo, debido a la dispersión en los valores medidos de resistencia a rotura en materiales cerámicos frágiles, los valores medios y los factores de seguridad que se explican en las Secciones 8.6 y 8.7 no se utilizan por lo general para fines de diseño.

## Fractografía de los cerámicos

En ocasiones es preciso adquirir información acerca de la causa de rotura de un cerámico, para tomar medidas preventivas y reducir la probabilidad de incidentes en el futuro. El análisis de fallo se centra normalmente en la determinación de la ubicación, el tipo y el origen de los defectos que han iniciado la grieta. Un estudio fractográfico (Sección 10.3) es una parte habitual de este tipo de análisis, c implica el examen de la trayectoria de propagación de las grietas, así como de las características microscópicas de la superficie de fractura. A menudo es posible llevar a cabo una investigación de este tipo utilizando equipos simples y económicos, como una lupa o un microscopio estereoscópico binocular de baja potencia en conjunción con una fuente de luz. Si se requieren mayores aumentos, se utiliza el microscopio electrónico de barrido (SEM).

Después de la nucleación y durante la propagación, una grieta se acelera hasta que se consigue una velocidad crítica (o terminal); para el vidrio, este valor crítico es aproximadamente la mitad de la velocidad del sonido. Al llegar a esta velocidad crítica, una grieta se puede ramificar (o bifurcar), proceso que puede repetirse sucesivamente hasta que se genera una familia de grietas. En la Figura 14.6 se muestran configuraciones típicas de fisuras para cuatro esquemas comunes de carga. El lugar de nucleación a menudo se remonta hasta el punto donde convergen una serie de grietas. Además, la velocidad de propagación de grietas se incrementa con un aumento de la tensión; en correspondencia, el grado de ramificación también aumenta con una tensión mayor. Por ejemplo, por experiencia se sabe que cuando una piedra grande impacta en una ventana (y probablemente la rompa), la ramificación de grietas es mucho mayor (es decir, se forman muchas grietas pequeñas y se generan más fragmentos de rotura) que cuando impacta una piedra pequeña.

Durante la propagación, una grieta interactúa con la microestructura del material y la tensión genera ondas clásticas; estas interacciones producen marcas características en la superficie de fractura. Asimismo, estas huellas proporcionan información importante acerca del punto de iniciación de la grieta y del defecto generador de la misma. Igualmente,

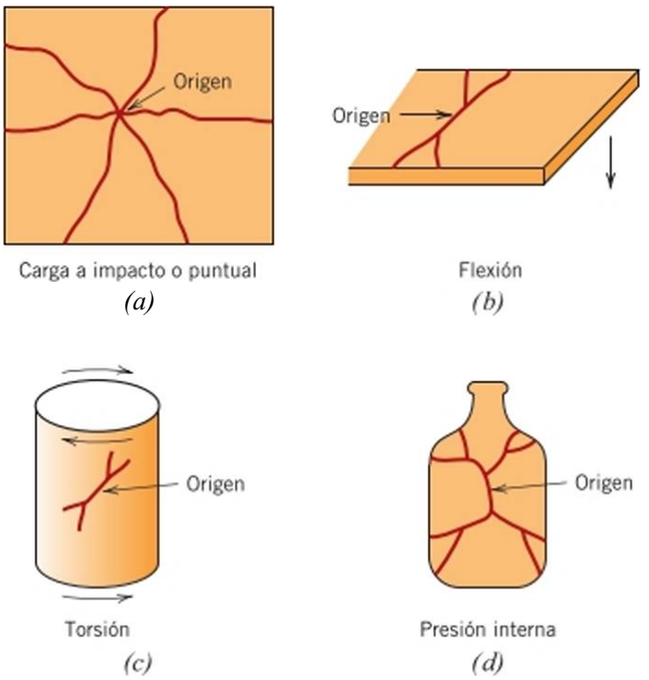



Figura 14.6 Representaciones esquemáticas de inicio y configuraciones de fisuras en materiales cerámicos frágiles a partir de ensayos de *(a)* carga a impacto (punto de contacto), *(b)* flexión, (c) carga a torsión y *(d)* presión interna. (De D. W. Richerson, *Modern Ceramic Engineering,* 2ª edición. Marcel Dekker, Inc., New York, 1992. Reimpresión de *Modern Ceramic Engineering,* 2ª edición, p. 681, cortesía de Marcel Dekker, Inc.).

la medida aproximada de la tensión generadora de fractura puede ser útil; la magnitud de la tensión indica si el componente cerámico era excesivamente débil o si la tensión en servicio era mayor de lo previsto.

En el diagrama esquemático de la Figura 14.7 y en la fotomicrografía de la Figura 14.8 se muestran diversas características microscópicas que se encuentran normalmente en las superficies de las grietas en componentes cerámicos que han fallado. La superficie de la grieta que se forma durante la etapa de aceleración inicial de propagación es plana y lisa, y se denomina la zona *espejo (mirror)* (Figura 14.7). En fracturas de vidrio, esta zona espejo es extremadamente plana y altamente reflectante; para cerámicos policristalinos, las superficies planas de las zonas espejo son más ásperas y tienen una textura granular. El perímetro exterior de la zona espejo es aproximadamente circular, con el origen de grietas en su centro.

Al alcanzar la velocidad crítica, la grieta comienza a ramifican es decir, la superficie de la grieta cambia de dirección de propagación. En este momento hay una rugosidad en la interfaz de la grieta, a escala microscópica, y se forman dos características superficiales más: zona de *niebla (mist)* y de *estrías (hackle)* (Figuras 14.7 y 14.8). La zona de niebla o *mist* es una débil región anular que rodea la zona espejo; en componentes cerámicos policristalinos a menudo no es disccrniblc. Más allá está la zona de niebla está la zona estriada o *hackle* que tiene una textura uniforme más áspera y está compuesta por un conjunto de estrías o líneas que irradian desde el punto de origen (fuente) de la grieta en la dirección de propagación de las fisuras; estas estrías se cruzan cerca del lugar de iniciación de la grieta y pueden ser utilizadas para precisar su ubicación.

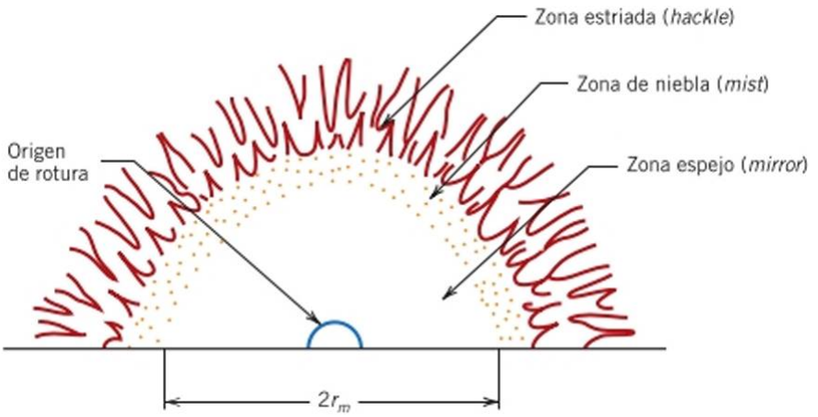



Figura 14.7 Diagrama esquemático que muestra las características típicas observadas en la superficie de la fractura de una cerámica frágil. (Adaptado de J. J. Mecholsky, R. W. Rice y S. W. Freiman, "Prediction of Fracture Energy and Flaw Size in Glasses from Measurements of Mirror Size". *J. Am. Ceram. Soc.,* 57[ 10] 440 (1974). Reproducción autorizada por American Ceramic Society, *www.ceramics.org.* Copyright 1974. Derechos reservados).

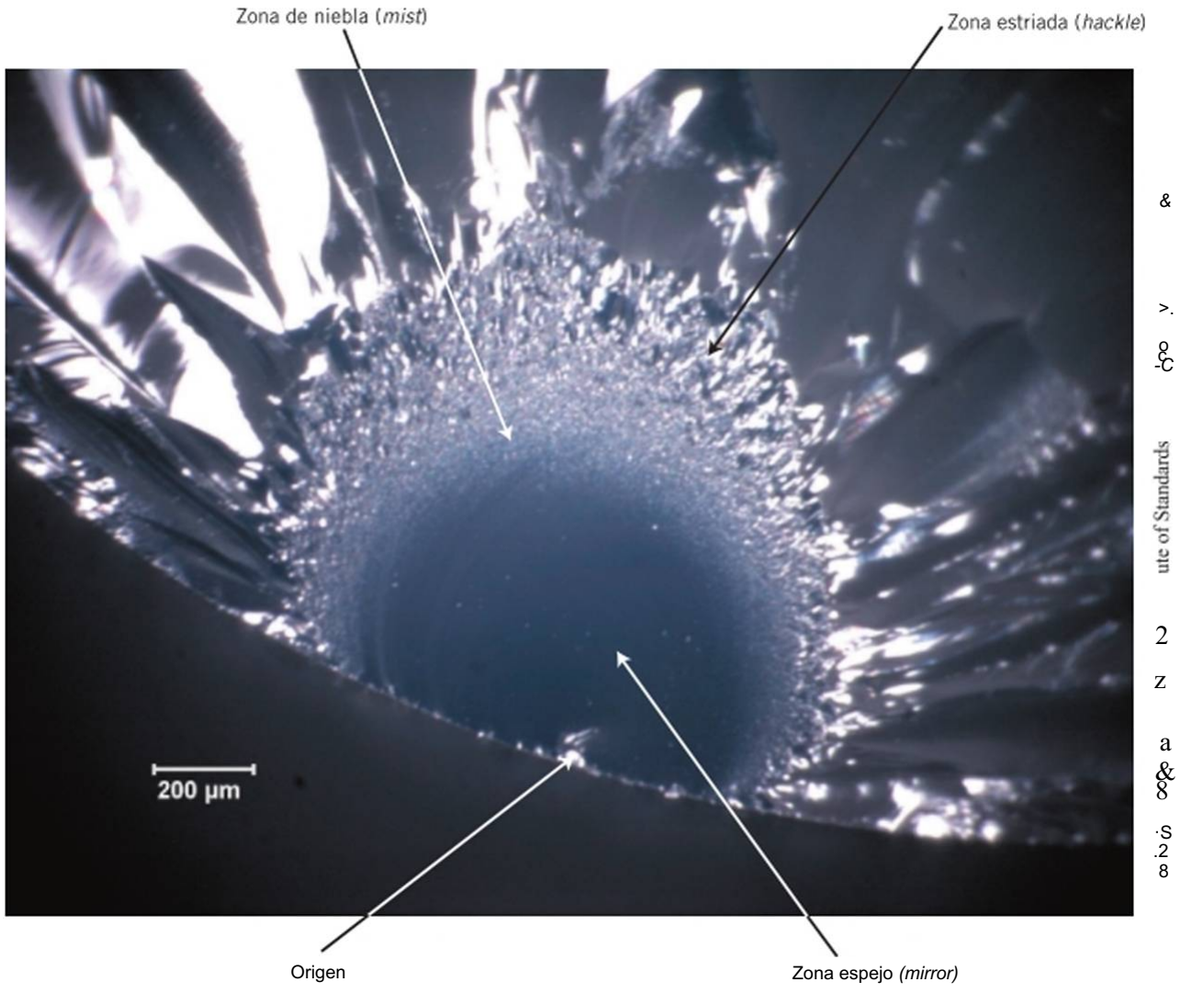



Figura 14.8 Fotomicrografía de la superficie de fractura de una varilla de sílice fundida de 6 mm de diámetro rota en ensayo por flexión a cuatro puntos. Se aprecian características típicas de este tipo de fractura (origen, zona espejo, de niebla y estriada). x60.

Se puede obtener información cualitativa con respecto a la magnitud de la tensión generadora de rotura, a partir de la medición del radio de la zona espejo (?*,″ en la Figura 14.7). Este radio es una función de la velocidad de aceleración de una grieta recién formada, es decir, cuanto mayor es esta velocidad de aceleración, antes alcanza la grieta su velocidad crítica, y menor es el radio de la zona espejo. Asimismo, la velocidad de aceleración aumenta con el nivel de tensión. Por tanto, si la tensión de rotura aumenta, el radio de la zona espejo disminuye; experimentalmente se ha observado que

$$^{a}\ A5 \qquad <^{14.2})$$

Aquí, es el nivel de estrés en que se produce rotura.

Durante una rotura también se generan ondas elásticas (sónicas), y la intersección de estas ondas con el frente de propagación de fisura da lugar a otra característica superficial conocida como *h'nea Wallner.* Las líneas Wallner tienen forma de arco y proporcionan información sobre la distribución de tensiones y la dirección de propagación de grietas.

## 14.7 COMPORTAMIENTO TENSIÓN-DEFORMACIÓN

### Resistencia a flexión

La curva tensión-deformación en materiales cerámicos frágiles no se suele determinar mediante ensayos de tracción, como se indica en la Sección 8.2, por tres razones. En primer lugar, porque es difícil de preparar y ensayar probetas con la geometría requerida. En

segundo lugar, porque es difícil sujetar materiales frágiles sin romperlos. Y en tercer lugar, porque los cerámicos fallan/rompen con deformaciones de sólo 0,1% aproximadamente, lo que requiere que las probetas de tracción estén perfectamente alineadas para evitar la presencia de tensiones de flexión, que no son fáciles de calcular. Por tanto, se utilizan con mayor frecuencia ensayos de flexión transversal, más convenientes, en los que una probeta alargada, con sección circular o rectangular, se dobla hasta rotura utilizando una técnica de tres o cuatro puntos de aplicación de la carga.[1] El esquema de aplicación de la carga por tres puntos se ilustra en la Figura 14.9. Al aplicar la carga, la superficie superior de la muestra está sometida a un estado de compresión, mientras que la superficie inferior está a tracción. La tensión se calcula a partir del espesor de la muestra, el momento de flexión y el momento de inercia de la sección transversal; estos parámetros se indican en la Figura 14.9 para secciones rectangulares y circulares. La tensión de tracción máxima (según determina el uso de estas expresiones de estrés) se localiza en la superficie inferior de la muestra, directamente debajo del punto de aplicación de carga. Dado que los valores de resistencia a tracción de los materiales cerámicos son aproximadamente una décima parte de los valores de resistencia a compresión, y debido a que la fractura se produce en la cara de la probeta sometida a tracción, el ensayo de flexión es un sustitutivo razonable del ensayo de tracción.

resistencia a flexión

La tensión de rotura obtenida a partir de los ensayos de flexión se conoce como resistencia a flexión, *módulo de rotura* o *resistencia a fractura,* y es un importante parámetro mecánico para los cerámicos frágiles. En una sección transversal rectangular, la resistencia a flexión es igual a

Resistencia a flexión para una probeta con sección transversal rectangular

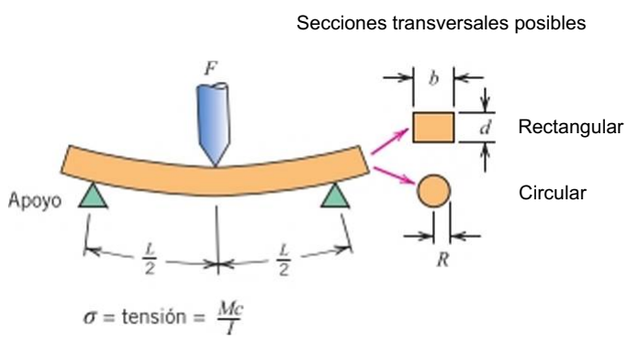
$$a_{fs} = \frac{3F_r L}{2bd^2} \qquad (14.3a)$$

donde $F_r$ es la carga a rotura, $L$ es la distancia entre puntos de apoyo y los otros parámetros son los que se indican en la Figura 14.9. Cuando la sección transversal es circular, entonces

Resistencia a flexión para una probeta con sección transversal circular

$$\sigma_{fs} = \frac{FrL}{xR^3} \qquad (14.3b)$$

donde $R$ es el radio de la sección de la probeta.




donde $M$ = momento máximo a flexión
$c$ = distancia desde el centro de la probeta a la fibra externa
$I$ = momento de inercia de la sección transversal
$F$ = carga aplicada

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Rectangular | $\frac{bd^3}{12}$ | $\frac{d}{2}$ | $\frac{4}{12}$ | $\frac{bd^3}{12}$ |
| Circular | $\frac{xR^4}{4}$ | $R$ | 4 | $\frac{xR^4}{xR^6}$ |

Figura 14.9 Esquema de ensayo de flexión por tres puntos para evaluar el comportamiento tensión-deformación y medir la resistencia a flexión en cerámicos frágiles. Se incluyen las expresiones para calcular tensiones en probetas con secciones transversales circulares y rectangulares.

[1]Norma ASTM C1161, "Standard Test Method for Flexural Strength of Advanced Ceramics at Ambient Temperature".

Tabla 14.1
Valores de resistencia a flexión (módulo de rotura) y módulo elástico para diez materiales cerámicos comunes.

| Materiales | Resistencia a flexión (MPa) | Módulo elástico (GPa) |
|---|---|---|
| Nitruro de silicio ($Si_3N_4$) | 250-1000 | 304 |
| Zirconia" ($ZrO_2$) | 800-1500 | 205 |
| Carburo de silicio (SiC) | 100-820 | 345 |
| Óxido de aluminio ($AI_2O_3$) | 275-700 | 393 |
| Vitrocerámica (Pyroceram) | 247 | 120 |
| Mullita ($3A1_2OJ\text{-}2SíO_2$) | 185 | 145 |
| Espinela ($MgAI_2O_4$) | 110-245 | 260 |
| Oxido de magnesio (MgO) | 105b | 225 |
| Sílice fundida ($SiO_2$) | 110 | 73 |
| Vidrio de sosa-cal | 69 | 69 |

"Parcialmente estabilizada con 3 % mol $Y_2O_3$.
'·Sinterizada y con 5% de porosidad, aproximadamente.

En la Tabla 14.1 se indican algunos valores característicos de resistencia a flexión para diversos materiales cerámicos. Además, $o_{is}$ depende del tamaño de la muestra; como se ha explicado anteriormente, cuanto mayor es el volumen de la probeta (dado que más volumen de material que se expone a un esfuerzo de tracción), la probabilidad de existencia de un defecto generador de fisura aumenta y, en consecuencia, disminuye la resistencia a flexión. Del mismo modo, la magnitud de la resistencia a flexión de un material cerámico específico es mayor que su resistencia a la rotura medida a partir de un ensayo de tracción. Este fenómeno puede explicarse por las diferencias de volumen de material que están expuestos a esfuerzos de tracción: en un ensayo de tracción, la totalidad de la probeta está sometida a tensiones de tracción, mientras que en un ensayo a flexión, sólo una fracción de volumen de la probeta (regiones próximas superficie opuesta al punto de aplicación de la carga, Figura 14.9) está sometida a esfuerzos de tracción.

### Comportamiento elástico

El comportamiento elástico tensión-deformación de materiales cerámicos ensayados a flexión es similar al comportamiento que se obtiene con ensayos de tracción de los metales: existe una relación lineal entre la tensión y la deformación. En la Figura 14.10 se compara la cun a de tensión-deformación a fractura del óxido de aluminio y del vidrio. Una vez más, la pendiente de la región clástica es el módulo clástico; el intervalo de valores de módulo elástico para los cerámicos está entre 70 y 500 GPa aproximadamente, siendo ligeramente superior al intervalo de valores para metales Asimismo, se aprecia que en ningún caso hay deformación plástica previa a la rotura. En la Tabla 14.1 se enumeran los valores de diversos materiales cerámicos. La tabulación más completa está en la tabla 13.2 del Apéndice B.

## 14.8 MECANISMOS DE DEFORMACIÓN PLÁSTICA

Aunque a temperatura ambiente la mayoría de los materiales cerámicos experimentan fractura antes de que aparezca deformación plástica, merece la pena una breve exploración de los posibles mecanismos. En cerámicos cristalinos y no cristalinos, la deformación plástica es diferente, por lo que a continuación se comenta cada caso.

### Cerámicos cristalinos

En los cerámicos cristalinos la deformación plástica se produce, como en los metales, por el movimiento de las dislocaciones (Capítulo 9). Una razón que justifica la dureza y la fragilidad de estos materiales es la dificultad de movimiento (deslizamiento) de las dislocaciones. En estos materiales los enlaces son mayoritariamente iónicos, y existen muy pocos sistemas

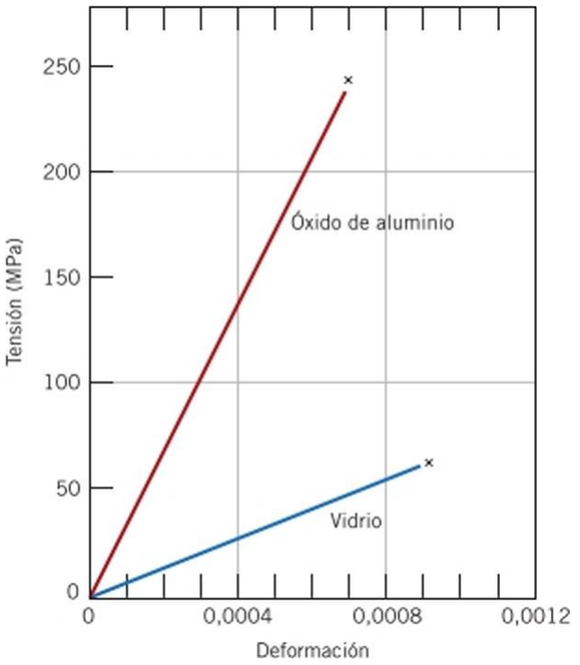



Figura 14.10 Curva típica tensión deformación a rotura para el óxido de aluminio y el vidrio.

de deslizamiento (planos cristalográficos y direcciones dentro de esos planos) a lo largo de los cuales las dislocaciones puedan moverse. Esto es una consecuencia de la carga eléctrica de los iones. Durante el deslizamiento en algunas direcciones, los iones cargados se encuentran muy próximos; a causa de la repulsión electrostática, este modo de deslizamiento es tan limitado que la deformación plástica en cerámicos rara vez es aprcciablc a temperatura ambiente. En los metales, en cambio, dado que todos los átomos son eléctricamente neutros, hay un número considerablemente mayor de sistemas de deslizamiento funcionales y, en consecuencia, el movimiento de las dislocaciones es mucho más fácil.

Sin embargo, para los cerámicos con enlaces altamente covalcntcs, el deslizamiento también es difícil y son frágiles por las siguientes razones: (1) los enlaces covalcntcs son relativamente fuertes, (2) hay un número limitado de sistemas de deslizamiento y (3) las estructuras de las dislocaciones son complejas.

## Cerámicos no cristalinos

En cerámicos no cristalinos la deformación plástica no se produce por el movimiento de dislocaciones, ya que no existe estructura atómica regular. Más bien, estos materiales se deforman *por flujo viscoso,* de la misma manera en la que se deforman los líquidos, y la velocidad de deformación es proporcional a la tensión aplicada. Como respuesta a una tensión de cizalladura aplicada, los átomos o iones se deslizan unos sobre otros mediante rotura y regeneración de enlaces interatómicos. Sin embargo, no hay forma prescrita o dirección en la que esto ocurre, como con las dislocaciones. En la Figura 14.11 se representa un flujo viscoso en una escala macroscópica.

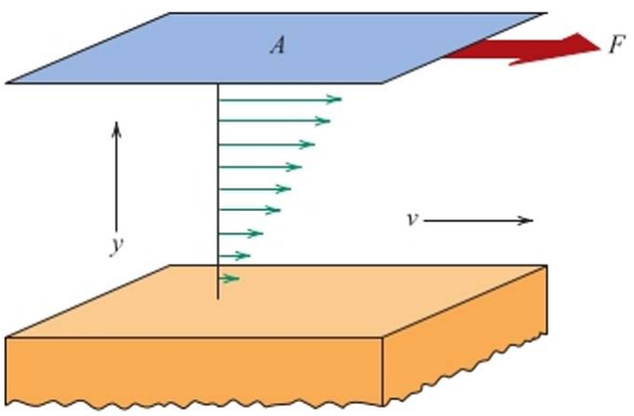



Figura 14.11 Representación esquemática del Ilujo viscoso de un líquido o de vidrio fluido en respuesta a una fuerza de cizalladura aplicada.

viscosidad

La propiedad característica del flujo viscoso, la viscosidad, es una medida de la resistencia a la deformación de un material no cristalino. En el flujo viscoso que se origina en un líquido por las tensiones de cizalladura impuestas por dos planos paralelos, la viscosidad // es el cociente entre la tensión de cizalladura aplicada r y el cambio en la velocidad *dv* con la distancia *dy* en una dirección lejana y perpendicular a los planos, o

$$\underline{r} = \frac{FIA}{dvfdy\ dvldy} \tag{14.4}$$

Esta relación está representada esquemáticamente en la figura 14.11.

Las unidades de la viscosidad son poise (P) y pascal-segundo (Pas); 1 P = 1 dina-s/cnr y 1 Pa s = 1 N-s/nr. La conversión de un sistema de unidades a otro es

$$10P = 1\ Pas$$

Los líquidos tienen viscosidades relativamente bajas; por ejemplo, la viscosidad del agua a temperatura ambiente es del orden de 10 ' Pa s. Sin embargo, los vidrios tienen viscosidades extremadamente grandes a temperatura ambiente, que se explica por la fuerza de los enlaces interatómicos. A medida que la temperatura aumenta, la magnitud del enlace se reduce, el movimiento de deslizamiento o el flujo de los átomos o iones se facilita y, en consecuencia, se aprecia una disminución correspondiente de la viscosidad. En la Sección 17.8 se incluye una discusión de la relación entre la viscosidad de los vidrios y la temperatura.

## 14.9 OTRAS CONSIDERACIONES MECANICAS

### Influencia de la porosidad

Como se comenta en las secciones 17.9 y 17.10, en algunas técnicas de fabricación de cerámicos el material precursor está en la forma de polvo. Después de la compactación y conformado de estas partículas de polvo en la forma deseada, quedan poros o espacios vacíos entre ellas. Durante el tratamiento térmico subsiguiente, gran parte de esta porosidad se elimina, aunque a menudo este proceso de eliminación de poros es incompleto y permanece una porosidad residual (Figura 17.34). Cualquier porosidad residual tiene una influencia negativa tanto en las características de elasticidad como en las de resistencia. Por ejemplo, en algunos de materiales cerámicos la magnitud del módulo elástico *E* disminuye con la fracción de volumen de porosidad *P* según

Relación del módulo elástico con la fracción de volumen de porosidad

$$£ = E_0(1 - U9P + 0{,}9P^2) \tag{!4.5}$$

donde $E_o$ es el módulo de elasticidad del material no poroso. La influencia de la fracción de volumen de porosidad en el módulo elástico para el óxido de aluminio se muestra en la Figura 14.12, en la cual la cuna sigue la Ecuación 14.5.

La porosidad es perjudicial para la resistencia a flexión por dos razones: (1) los poros reducen el área de la sección transversal a través de la cual se aplica la carga y (2) también actúan como concentradores de tensión (para un poro esférico aislado, el esfuerzo de tracción aplicado se amplifica por un factor de 2). La influencia de la porosidad en la resistencia es más que notable; por ejemplo, un 10% de porosidad disminuye la resistencia a flexión en un 50% del valor medido para el material no poroso. El grado de influencia del volumen de poros en la resistencia a flexión se muestra en la Figura 14.13, de nuevo para el óxido de aluminio. Expcrimcntalmcntc, se ha demostrado que la resistencia a flexión disminuye exponencialmente con la fracción de volumen de porosidad *(P)* según la relación siguiente:

Relación entre la resistencia a flexión sobre la fracción de volumen porosidad

$$oy_s = óF_0 \exp(-nP) \tag{14.6}$$

donde $n_0$- y *n* son constantes experimentales.

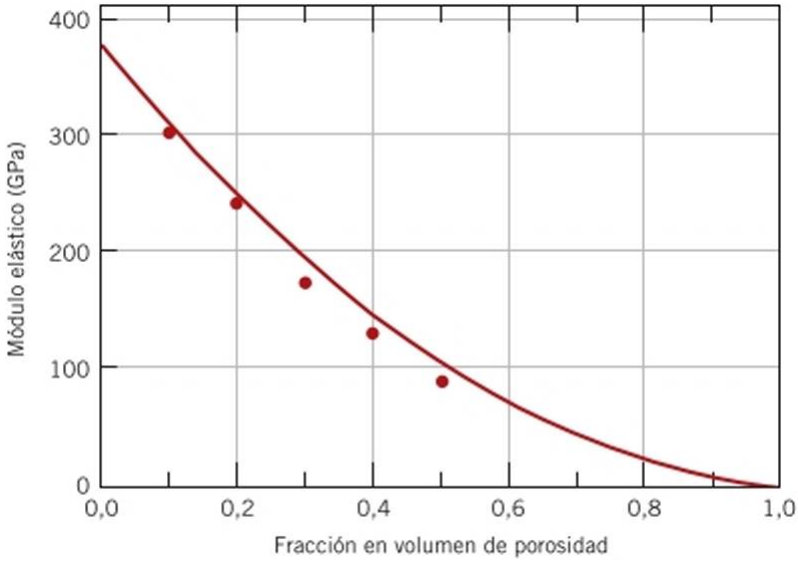



Figura 14.12 Influencia de la porosidad en el módulo elástico para el óxido de aluminio a temperatura ambiente. La curva corresponde a la Ecuación 14.5. (De R. L. Coble y W. D. Kingery, "Effect of Porosity on Physical Properties of Sintered Alumina",./. 4m. *Ceram. Soc.,* 39. 11, noviembre 1956, p. 381. Reproducción autorizada por American Ceramic Society).

## Dureza

En materiales frágiles, como los cerámicos, es difícil realizar mediciones de dureza exactas, ya que son muy susceptibles a la formación de grietas cuando los penetradores son presionados sobre la superficie y la formación de grietas extensas conduce a lecturas inexactas. Los penetradores esféricos (como los correspondientes a ensayos Rockwell y Brinell) no suelen utilizarse para materiales cerámicos porque producen un intenso agrietamiento. Habitualmente las durezas en esta clase de materiales se miden utilizando ensayos Vickers y Knoop, que usan penetradores con formas piramidales (Sección 8.5, Tabla 8.5).[2] La escala Vickers es ampliamente utilizada para la medición de dureza de materiales cerámicos, aunque para materiales muy frágiles, a menudo se prefiere un penetrador Knoop. Además, en ambas técnicas, la dureza disminuye con el aumento de la carga (o con el tamaño de la indentación), pero las medidas alcanzan un valor constante (meseta o "platean") que es independiente de la carga; el valor de dureza en esta zona constante varía de una cerámica a otra. Un ensayo de dureza ideal sería aquel en que se utilizase una carga suficientemente grande y próxima a esta zona de meseta, pero que no provoque fisuración excesiva.

Posiblemente la característica mecánica más valorada de los cerámicos es su dureza, ya que los materiales más duros conocidos pertenecen a este grupo. En la Tabla 14.2 se pro-

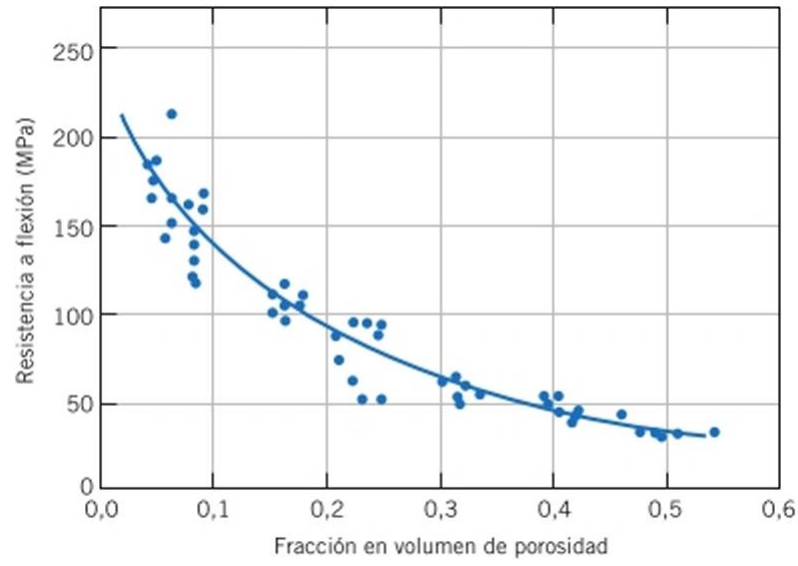



Figura 14.13 Influencia de la porosidad en la resistencia a flexión para el óxido de aluminio a temperatura ambiente. (De R. L. Coble y W. D. Kinger)′, "Effect of Porosity on Physical Properties of Sintered Alumina", J. *Am. Ceram. Soc.,* 39. 11. noviembre 1956. p. 382. Reproducción autorizada por American Ceramic Society).

[2]Normas ASTM C1326, "Standard Test Method for Knoop Indentation I lardness of Advanced Ceramics" y C1327, "Standard Test Method for Vickers Indentation Hardness of Advanced Ceramics".

Tabla 14.2 Microdurezas Vickers (y Knoop) para ocho materiales cerámicos.

| Material | Dureza Vickers (GPa) | Dureza Knoop (GPa) | Observaciones |
|---|---|---|---|
| Diamante (carbono) | 130 | 103 | Monocristalino, cara (100) |
| Carburo de boro ($B_4C$) | 44,2 | — | Policristalino, sinterización |
| Óxido de aluminio ($ALO_3$) | 26,5 | — | Policristalino, sinterización, 99,7% pureza |
| Carburo de silicio (SiC) | 25,4 | 19,8 | Policristalino, sinterización reactiva |
| Carburo de tungsteno (WC) | 22,1 | — | Fusionado |
| Nitruro de silicio ($Si_3N_4$) | 16,0 | 17,2 | Policristalino, sinterización con presión en caliente |
| Zirconia ($ZrO_2$) (parcialmente estabilizada) | 11,7 | — | Policristalino, 9 % mol $Y_2O_3$ |
| Vidrio sosa-cal | 6,1 | — | |

porciona un listado de durezas Vickers de diversos materiales cerámicos.' Estos materiales a menudo se utilizan cuando se requiere una acción abrasiva o de rectificado (Sección 14.14).

### Termofluencia

A menudo, los materiales cerámicos experimentan deformación progresiva como resultado de la aplicación de una tensión (por lo general de compresión) a temperaturas elevadas. En general, la curva de termofluencia tiempo-deformación en cerámicos es similar a la de los metales (Sección 10.12), aunque los cerámicos requieren de temperaturas más elevadas para que se produzca termofluencia. Los ensayos de termofluencia compresivos a alta temperatura se realizan en materiales cerámicos para determinar la deformación de termofluencia en función de la temperatura y el nivel de tensión.

## Tipos y aplicaciones de los cerámicos

Las discusiones precedentes acerca de las propiedades de los materiales han demostrado que existe una disparidad significativa entre las características físicas de los metales y las de los cerámicos. En consecuencia, estos materiales se utilizan en tipos de aplicaciones completamente diferentes y, en este sentido, tienden a complementarse entre sí y también con los polímeros. Muchos materiales cerámicos se clasifican según sus aplicaciones en los grupos siguientes: vidrios, productos estructurales de arcilla, porcelanas, refractarios, abrasivos, cementos, carbonos y los cerámicos avanzados de nuevo desarrollo. La Figura 14.14 presenta la clasificación de estos diversos tipos, y en este capítulo se dedican algunos comentarios acerca de cada uno.

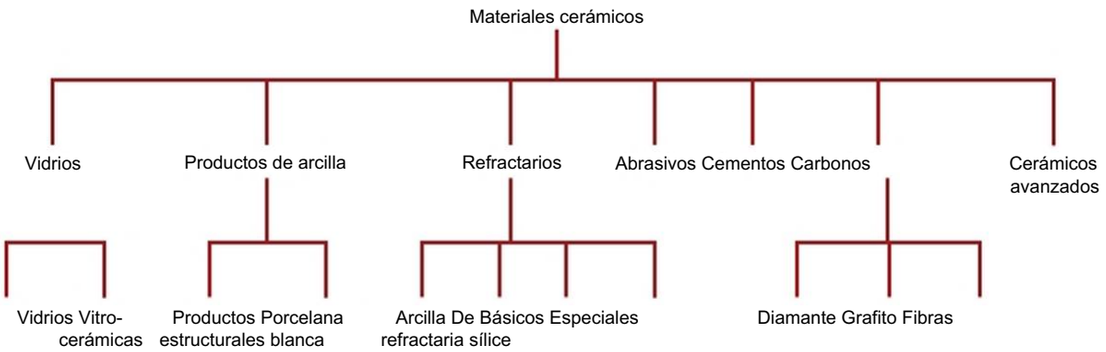



Figura 14.14 Clasificación de los materiales cerámicos en función de sus aplicaciones.

'Inicialmcnte las unidades de dureza Vickers eran kg/mm$^2$; en la Tabla 14.2 se utilizan GPa. que son unidades del SI.

Tabla 14.3 Composiciones y características de algunos vidrios comerciales.

| | Composición (% en peso) | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Tipo de vidrio** | **$SiO_2$** | **$Na_2O$** | **CaO** | **$Al_2O_3$** | **$B_2O_3$** | **Otras** | **Características y aplicaciones** |
| Sílice fundida | >99,5 | | | | | | Elevada temperatura de fusión, muy bajo coeficiente de dilatación (resistente al choque térmico) |
| Sílice 96% (Vycor) | 96 | | | | 4 | | Resistencia química y al choque térmico, material de laboratorio |
| Borosil icato (Pyrex) | 81 | 3,5 | | 2,5 | 13 | | Resistencia química y al choque térmico, bandejas de horno |
| Vidrio de seguridad (soda-cal) | 74 | 16 | 5 | 1 | | 4 MgO | Baja temperatura de fusión, fácil conformación, duradero |
| Fibra de vidrio | 55 | | 16 | 15 | 10 | 4 MgO | Se extrae fácilmente en forma de fibras, uso en compositcs con resina |
| Vidrio óptico flint | 54 | 1 | | | | 37 PbO<br>8 $K_2O$ | Alta densidad y alto índice de refracción óptica, lentes ópticas |
| Vitrocerámica (Pyroceram) | 43,5 | 14 | | 30 | 5,5 | 6,5 $TiO_2$,<br>0,5 $As_2O_3$ | Fácil elaboración, resistencia a choque térmico, bandejas de homo |

## 14.10 VIDRIOS

Los vidrios forman un grupo convencional de cerámicos y las aplicaciones típicas son envases, lentes y fibra de vidrio. Como ya se ha comentado, los vidrios son silicatos no cristalinos que contienen otros óxidos, en particular CaO, $Na_2O$, $K_2O$ y $A1_2O_3$, que influyen en las propiedades del vidrio. Un vidrio típico de sosa-cal contiene aproximadamente 70% en peso de $SiO_2$, siendo el resto principalmente $Na_2O$ (sosa) y CaO (cal). Las composiciones de varios materiales de vidrio común se dan en la Tabla 14.3. Posiblemente las dos propiedades principales de estos materiales son su transparencia óptica y la relativa facilidad con la que pueden fabricarse componentes de vidrio.

## 14.11 VITROCERÁMICAS

cristalización

**vitrocerámica**

La mayoría de los vidrios inorgánicos se pueden transformar desde un estado no cristalino a uno cristalino mediante un tratamiento térmico adecuado de alta temperatura. Este proceso se llama cristalización o desvitrificación y el producto resultante es un material policristalino de grano fino que a menudo se llama vitrocerámica. La formación de estos pequeños cristales de vitrocerámica es, de alguna manera, una transformación de fase que implica las etapas de nucleación y crecimiento. Como consecuencia, la cinética (es decir, la velocidad) de cristalización puede describirse mediante los mismos principios aplicables a las transformaciones de fase en sistemas metálicos (Sección 12.3). Por ejemplo, la relación del grado de transformación con la temperatura y con el tiempo puede expresarse mediante diagramas de transformación isotérmica y de transformación por enfriamiento continuo (Secciones 12.5 y 12.6). El diagrama de transformación por enfriamiento continuo para la cristalización de un vidrio lunar se presenta en la Figura 14.15; las curvas de inicio y final de transformación en esta gráfica tienen la misma forma que las curvas de transformación para un acero cutectoide (Figura 12.25). Se incluyen además dos curvas de enfriamiento continuo, etiquetadas como 1 y 2; la velocidad de enfriamiento representada por la curva 2 es mucho mayor que en la curva 1. Como se ha señalado también en esta gráfica, para

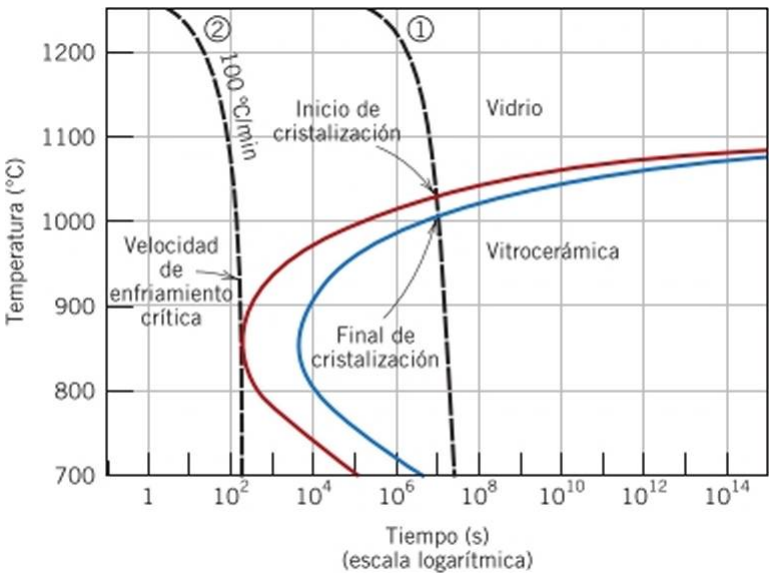



Figura 14.15 Diagrama de transformación por enfriamiento continuo para la cristalización de un vidrio lunar (35,5% $SiO_2$,14,3% $TiO_2$, 3,7% $A1_2O_3$, 23,5% FeO, 11,6% MgO, 11,1% CaO y 0,2% $Na_2O$ en peso). Se han superpuesto al gráfico dos curvas de enfriamiento, indicadas como I y 2. (De *Glass: Science and Technology,* Vol I, D. R. Uhlmann y N. J. Kreidl (Editores), "The Formation of Glasses", p. 22, copyright 1983, reproducción autorizada por Elsevier).

la trayectoria de enfriamiento continuo representado por la curva 1, la cristalización comienza en la intersección con la cun a superior y avanza a medida que aumenta el tiempo y que la temperatura sigue disminuyendo; al cruzar la cun a inferior, todo el vidrio inicial ha cristalizado. La otra curva de enfriamiento (curva 2) sólo alcanza la nariz de inicio de cristalización y representa una velocidad crítica de enfriamiento (para este vidrio, 100°C/min), es decir, la velocidad de enfriamiento mínima para la cual el producto final a temperatura ambiente es 100% de vidrio; para velocidades de enfriamiento inferiores, se formará material vitroccrámico.

A menudo se añade un agente de nuclcación (normalmente dióxido de titanio) para promover la cristalización del vidrio, porque desplaza las curvas de transformación inicial y final a tiempos más cortos.

## Propiedades y aplicaciones de las vitrocerámicas

Los materiales vitrocerámicos se han diseñado para tener las siguientes características: resistencias mecánicas relativamente altas, coeficientes de dilatación térmica bajos (para evitar el choque térmico), buena respuesta a alta temperatura, buenas propiedades dieléctricas (para aplicaciones electrónicas) y buena compatibilidad biológica. Algunas vitrocerámicas pueden ser ópticamente transparentes, y otras son opacas. Posiblemente la propiedad más atractiva de este tipo de materiales es la facilidad con la que pueden fabricarse, ya que se pueden usar técnicas convencionales de conformación de vidrio en la producción masiva de componentes prácticamente libres de porosidad.

Las vitrocerámicas se fabrican comercialmente bajo los nombres comerciales de Pyroceram. CorningWare, Cercor y Visión. Los usos más comunes de estos materiales son como bandejas de horno, vajillas, ventanas de homo y encimeras de cocina, principalmente debido a su resistencia mecánica y excelente resistencia al choque térmico. También se usan como aislantes eléctricos y como sustratos para placas de circuito impreso, así como para revestimientos arquitectónicos y para intercambiadores y regeneradores de calor. Una vitrocerámica típica se incluye en la Tabla 14.3. La Figura 14.16 es una micrografía electrónica de barrido que muestra la microestructura de un material vitroccrámico.

*Autoevaluación 14.2* De forma concisa, explicar por qué las vitrocerámicas pueden ser no transparentes. *Sugerencia:* Consultar el capítulo 22.

(Respuesta en www.rcvcrte.com micrositcs/callister2e).

Cortesía de L. R.Pinckney y G. J.Fine. Corning Incorporated.

I----------1
0,4 pm

Figura 14.16 M¡orografía electrónica de barrido que muestra la microestructura de un material vitrocerámico. Las partículas largas, aciculares, producen un material con valores de resistencia y tenacidad inusuales. *40000.

## 14.12 PRODUCTOS DE ARCILLA

Una de las materias primas cerámicas más ampliamente utilizadas es la arcilla. Este ingrediente barato, que se encuentra en la naturaleza en gran abundancia, se utiliza a menudo tal como se extrae, sin ninguna modificación ni mejora de su calidad. Otra de las razones de su popularidad radica en la facilidad con la que los productos de arcilla pueden ser conformados; cuando se mezclan adecuadamente las proporciones correspondientes de arcilla y agua, se obtiene una masa plástica que es muy fácil de conformar (conformado hidroplástico). La pieza formada se deja secar, para eliminar parte de la humedad, y se cuece a una temperatura elevada para mejorar su resistencia mecánica.

productos estructurales de arcilla

porcelana

cocción

La mayoría de los productos elaborados a base de arcilla se dividen en dos grandes categorías: la de productos estructurales de arcilla y las porcelanas. Los productos estructurales de arcilla incluyen ladrillos, tejas, azulejos y tuberías de alcantarillado, es decir, aplicaciones en las que la integridad estructural es importante. La porcelana se vuelve blanca después de la cocción a alta temperatura. Se incluyen en este grupo la porcelana blanca, las vajillas, la porcelana china y la porcelana sanitaria. Además de la arcilla, muchos de estos productos también contienen ingredientes no plásticos, que influyen en los cambios que se producen durante los procesos de secado y cocción y en las características del componente final (Sección 17.9).

## 14.13 REFRACTARIOS

cerámico refractario

Otro grupo importante de materiales cerámicos que se utilizan en grandes tonelajes son los cerámicos refractarios. Las propiedades más destacadas de estos materiales incluyen la capacidad para resistir altas temperaturas sin fusión o descomposición, y la capacidad de no reaccionar y permanecer inertes cuando se exponen a ambientes severos. Asimismo, la capacidad de proporcionar aislamiento térmico es a menudo una consideración importante. Los materiales refractarios se comercializan en gran variedad de formas, pero los ladrillos son los elementos más comunes. Las aplicaciones típicas incluyen revestimiento interior de hornos para el afino de metales, fabricación de vidrio, tratamientos térmicos de metales y generación de energía.

La eficacia de un cerámico refractario depende en gran medida de su composición. Desde este punto de vista, se clasifican en refractarios de arcilla, ácidos (de sílice), básicos y especiales. Las composiciones de varios materiales refractarios comerciales se enumeran en la Tabla 14.4. En muchos materiales comerciales, los ingredientes consisten tanto en partículas grandes (“grog”) y partículas pequeñas, que pueden tener diferentes composiciones. Al cocer, las partículas finas constituyen una fase ligante, que es responsable de la

**Tabla 14.4** Composiciones de cinco cerámicos refractarios comunes.

| Tipo refractario | Composición (% en peso) $Al_2O_3$ | $SiO_2$ | MgO | $Cr_2O_3$ | $Fe_2O_3$ | CaO | $H_2O$ | Porosidad aparente (%) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Arcilla refractaria | 25-45 | 70-50 | 0 1 | | 0-1 | 0-1 | 1-2 | 10-25 |
| Arcilla refractaria de alto contenido en alúmina | 90-50 | 10-45 | 0 1 | | 0-1 | 0-1 | 14 | 18-25 |
| Sílice | 0,2 | 96,3 | 0,6 | | | 2,2 | | 25 |
| Periclasa | 1,0 | 3,0 | 90,0 | 0,3 | 3,0 | 2,5 | | 22 |
| Mineral de periclasa y óxido de cromo | 9,0 | 5,0 | 73,0 | 8,2 | 2,0 | 2,2 | | 21 |

Fuente: De W. D. Kingcry, H. K. Bowen y D. R. Uhlmann. *Introduction to Ceramics.* 2ª edición. Copyright © 1976 por John Wiley & Sons. New York. Reproducción autorizada por John Wiley & Sons. Inc.

resistencia del ladrillo; esta fase puede ser predominantemente vitrea o cristalina. La temperatura de servicio es normalmente inferior a la que la pieza refractaria ha sido elaborada.

La porosidad es una variable microestructural que debe controlarse para producir un ladrillo refractario adecuado. La disminución de la porosidad aumenta la resistencia mecánica, la capacidad de carga y la resistencia al ataque por materiales corrosivos. Al mismo tiempo, las características térmicas de aislamiento y la resistencia al choque térmico se reducen. La porosidad óptima depende de las condiciones de servicio.

## Refractarios de arcilla

Los ingredientes principales son arcillas refractarias de alta pureza, alúmina y mezclas de sílice que contiene generalmente entre 25 y 45% en peso de alúmina. De acuerdo con el diagrama de fases $SiO_2$-$Al_2O_3$ (Figura 14.4), en este intervalo de composición la temperatura más alta posible sin que se forme una fase liquida es 1587°C. Por debajo de esta temperatura, las fases en equilibrio presentes son mullita y sílice (cristobalita). Durante el uso en servicio del refractario, puede estar presente una pequeña cantidad de fase líquida sin comprometer la integridad mecánica del componente. Por encima de 1587°C la fracción de fase líquida presente depende de la composición del refractario. La adecuación del contenido de alúmina favorece un aumento de la temperatura máxima en servicio, lo que permite la formación de una pequeña cantidad de líquido.

Los ladrillos refractarios de arcilla se utilizan principalmente en la construcción de hornos para confinar atmósferas calientes y para aislar térmicamente elementos estructurales de las temperaturas excesivas. En los ladrillos de arcilla refractaria, la resistencia no es normalmente una consideración importante porque por lo general no suelen utilizarse como soporte estructural. Se realizan normalmente algunos controles dimensionales y de estabilidad del producto acabado.

## Refractarios de sílice

El ingrediente principal en los refractarios de sílice, que a veces se denominan *refractarios ácidos,* es la sílice. Estos materiales son bien conocidos por su capacidad de carga a altas temperaturas y se utilizan habitualmcntc en los techos abovedados de hornos de fabricación de acero y de vidrio. En estas aplicaciones se pueden alcanzar temperaturas tan altas como 1650°C y, en estas condiciones, una pequeña porción del ladrillo puede estar en fase líquida. La presencia de pequeñas cantidades de alúmina tiene una influencia adversa sobre las prestaciones de estos materiales refractarios, y puede explicarse mediante el diagrama de fases sílice-alúmina (Figura 14.4). Dado que la composición eutèctica (7,7% en peso de $A1_2O_3$) está muy próxima al extremo de sílice en el diagrama de fases, incluso pequeñas adiciones de $A1_2O_3$ permiten bajar la temperatura de liquidus de manera significativa, lo que implica que pueden estar presentes cantidades importantes de líquido a temperaturas superiores a 1600°C. Por tanto, el contenido de alúmina debe mantenerse en un mínimo, normalmente comprendido entre 0,2 y 1,0% en peso.

Estos materiales refractarios son igualmente resistentes a las escorias ricas en sílice (llamadas *escorias acidas)* y se utilizan a menudo como recipientes de contención. Sin embargo, las escorias con altas proporciones de CaO y/o MgO (escorias básicas) atacan fácilmente a los refractarios de sílice y, por tanto, el contacto entre ambos tipos de materiales debe evitarse.

### Refractarios básicos

Los materiales refractarios ricos en periclasa o magnesia (MgO) se denominan *básicos.* Pueden contener también compuestos de calcio, cromo y hierro. La presencia de sílice es perjudicial para sus prestaciones a altas temperaturas. Los refractarios básicos son especialmente resistentes al ataque por parte de escorias que contienen altas cantidades de MgO y CaO y se utilizan habitualmente en algunos hornos de solera abierta de fabricación de acero.

### Refractarios especiales

Existen además otros materiales cerámicos que se utilizan para aplicaciones refractarias más especializadas. Algunos de estos materiales son óxido de relativamente alta pureza, muchos de los cuales pueden ser producidos con muy poca porosidad. En este grupo se encuentran alúmina, sílice, magnesia, óxido de berilio (BcO), óxido de zirconio ($ZrO_2$) y mullita ($3Al_2O_3$-$2SiO_2$). Otros incluyen compuestos de carburos, aparte de carbono y grafito. El carburo de silicio (SiC) se ha utilizado con frecuencia para elementos calefactores por resistencia eléctrica, como un material de crisol y en componentes del interior del horno. El carbono y el grafito son muy buenos refractarios, pero su aplicación es limitada debido que son muy sensibles a la oxidación a temperaturas por encima de 800 °C. Como sería de esperar, estos materiales refractarios especializados son relativamente caros.

*Autoevaluación 14.3* Tras el examen del diagrama de fases $SiO_2$-$Al_2O_3$ (Figura 14.4) y considerando las composiciones siguientes, ¿cuál sería el refractario más adecuado? Justificar la respuesta.

20% $Al_2O_3$-80% $SiO_2$ en peso
25% $Al_2O_3$-75% $SiO_2$ en peso

(Respuesta en www.reverte.com microsites/callisterle).

## 14.14 ABRASIVOS

cerámico abrasivo

Los cerámicos abrasivos se utilizan para pulir, moler o cortar otros materiales, necesariamente más blandos. Por tanto, el primer requisito de este grupo de materiales es la dureza o la resistencia al desgaste. También es esencial un alto grado de tenacidad para asegurar que las partículas de abrasivo no se rompan con facilidad. Asimismo, a partir de fuerzas de fricción abrasivas pueden producirse altas temperaturas, por lo que es igualmente deseable una cierta refractariedad.

Los diamantes, tanto naturales como sintéticos, se utilizan como abrasivos; sin embargo, son relativamente caros. Los abrasivos cerámicos más comunes incluyen carburo de silicio, carburo de tungsteno (WC), óxido de aluminio (o corindón) y arena de sílice.

Los abrasivos se utilizan en varias formas: adheridos a muelas abrasivas, como revestimientos abrasivos y como partículas sueltas. En el primer caso, las partículas abrasivas están unidas a un disco mediante una cerámica vitrea o una resina orgánica. La estructura de la superficie debe contener alguna porosidad; un flujo continuo de corrientes de aire o de refrigerantes líquidos dentro de los poros que rodean los granos refractarios evita el calentamiento excesivo. La Figura 14.17 muestra la microcstructura de un aglomerado abrasivo, en la que se aprecian los granos de abrasivo, la fase ligante y poros.

Los revestimientos abrasivos son aquellos en los que un polvo abrasivo está recubriendo un soporte de papel o de tejido; el papel de lija es probablemente el ejemplo más familiar. La madera, los metales, los materiales cerámicos y los plásticos son frecuentemente desbastados y pulidos con este tipo de abrasivos.

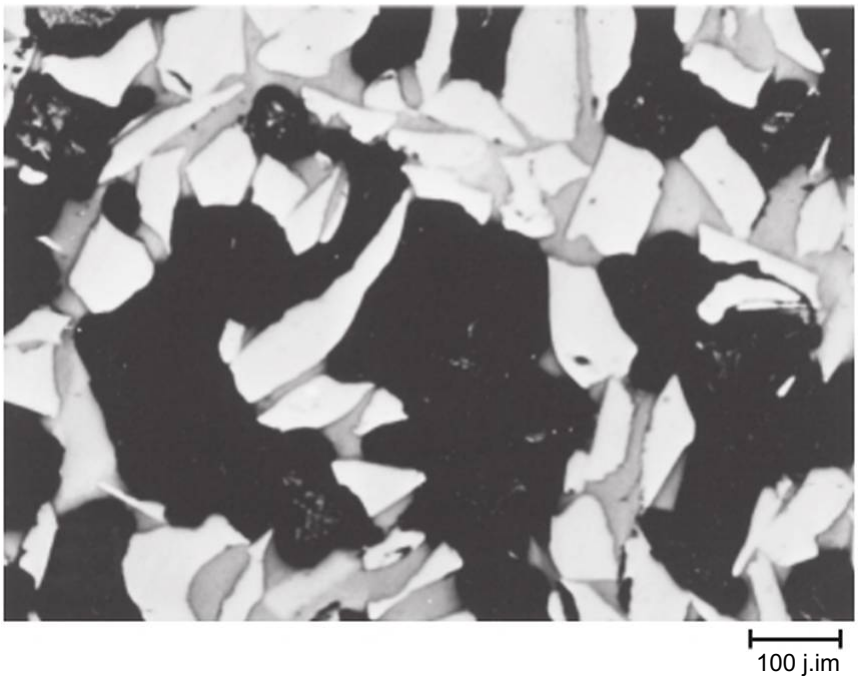



**Figura 14.17** Micro fotografía de un abrasivo cerámico de óxido de aluminio (alúmina) monolítico. Las zonas claras corresponden a los granos abrasivos de $A1_2O_3$; las zonas grises y oscuras son la fase ligante y los poros, respectivamente. xlOO. (De W. D. Kingery, II. K. Bowen y D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics,* 2ª edición, p. 568. Copyright © 1976 por John Wiley & Sons. Reproducción autorizada por John Wiley & Sons, Inc.).

Los rodillos de molturación, !apeado y pulido emplean a menudo partículas abrasivas sueltas que se utilizan mezcladas con algún tipo de aceite o con un sustrato acuoso. Los diamantes, el corindón, el carburo de silicio y el rojo ingles (o *rouge,* un óxido de hierro) se utilizan en forma de partículas sueltas con gran variedad de tamaño de grano.

## 14.15 CEMENTOS

cemento

Algunos materiales cerámicos habituales se clasifican como cementos inorgánicos: cemento, yeso y cal. que, como grupo, se producen en cantidades extremadamente grandes. El rasgo característico de estos materiales es que cuando se mezclan con agua forman una pasta que posteriormente fragua y se endurece. Esta característica es especialmente útil para formar estructuras sólidas rígidas que adopten casi cualquier forma y se puedan fabricar de manera rápida. Además, algunos de estos materiales actúan como una fase ligante que une químicamente agregados de partículas en una sola estructura cohesiva. En estas circunstancias, el papel del cemento es similar a la de la fase ligante vitrea que se forma durante la cocción de productos de arcilla y de algunos ladrillos refractarios. Una diferencia importante, sin embargo, es que la unión del cemento se desarrolla a temperatura ambiente.

De este grupo de materiales, el cemento Portland es el que se consume en mayores tonelajes. Se produce por molienda y mezcla de arcilla, cal y minerales en las proporciones adecuadas, calentando luego la mezcla a 1400°C aproximadamente en un horno rotatorio; este proceso, a veces llamado calcinación, produce cambios físicos y químicos en las materias primas. El producto "clinkcr" resultante se muele en forma de polvo muy fino, al que se añade una pequeña cantidad de yeso ($CaSO_4$-$2H_2O$) para retardar el proceso de fraguado. Este producto es el cemento Portland. y sus propiedades, que incluyen el tiempo de fraguado y la resistencia final, dependerán en gran medida de su composición.

calcinación

En el cemento Portland se encuentran varios componentes diferentes; los principales son silicato tricálcico ($3CaO$-$SiO_2$) y silicato dicálcico ($2CaO$-$SiO_2$). El fraguado y el endurecimiento de este material es el resultado de reacciones de hidratación relativamente complejas que se producen entre los diferentes constituyentes de cemento y el agua que se añade. A modo de ejemplo, una reacción de hidratación del silicato dicálcico es como sigue:

$$2CaO\text{-}SiO_2 + A\text{-}H_2O \longrightarrow 2CaO\text{-}SiO_2\text{-}xH_2O \qquad (14.7)$$

donde .v es la variable que depende de la cantidad de agua disponible. Estos productos hidratados están en forma de geles complejos o sustancias cristalinas que forman el enlace

cementante. Las reacciones de hidratación empiezan en cuanto se añade el agua al cemento, y el punto adecuado se manifiesta por el endurecimiento de la pasta plástica que se forma, generalmente tras varias horas después de la mezcla. El endurecimiento de la masa es el resultado de una mayor hidratación, proceso relativamente lento que puede continuar durante largo tiempo, incluso varios años. Hay que destacar que el proceso por el que se endurece el cemento no es un mecanismo de secado, sino más bien de hidratación en el que el agua participa realmente en una reacción de enlace químico.

El cemento Portland se denomina *cemento hidráulico,* porque su dureza se desarrolla por reacciones químicas con el agua. Se utiliza sobre todo en la elaboración de mortero y de hormigón, formando una masa cohesiva con agregados de partículas inertes (arena y/o grava); estos son considerados materiales compuestos (Sección 16.2). Otros materiales de cemento, como la cal, son no hidráulicos, es decir, en el endurecimiento de reacción están involucrados compuestos distintos del agua (p. ej., $CO_2$).

*Autoevaluación 14.4* Explicar por qué es importante moler el cemento en un polvo fino.

(Respuesta en www.reverte.coin microsites callister2e).

## 14.16 CARBONO

En la Sección 4.12 se presentan las estructuras cristalinas de dos formas polimórficas de carbono: diamante y grafito. Asimismo, las fibras están hechas de materiales de carbono que tienen otras estructuras. En esta sección se comentan estas estructuras y, además, las propiedades y aplicaciones de estas tres formas de carbono.

### Diamante

Las propiedades físicas del diamante son extraordinarias. Químicamente es muy inerte y resistente al ataque por un amplio espectro de medios corrosivos. De todos los materiales naturales conocidos, el diamante es el más duro, como resultado de sus enlaces interatómicos *sji* extremadamente fuertes. También tiene el coeficiente de deslizamiento de fricción más bajo de todos los sólidos. Su conductividad térmica es extremadamente elevada, sus propiedades eléctricas son notables y, ópticamente, es transparente en las regiones visible e infrarroja del espectro electromagnético (de hecho, tiene el intervalo de transmisión espectral más amplio de todos los materiales. El alto índice de refracción y la brillantez óptica de los monocristales de diamante hacen del diamante una piedra preciosa muy valorada. En la Tabla 14.5 se enumeran diversas propiedades del diamante, así como de otros materiales de carbono.

Las técnicas de alta presión y alta temperatura *(High-Pressure High-Temperature,* HPHT) para producir diamantes sintéticos se desarrollaron a partir de mediados de 1950. Estas técnicas se han perfeccionado hasta el punto en que hoy una gran proporción de diamantes de calidad industrial son sintéticos, así como algunos de calidad gema.

Los diamantes de calidad industrial se utilizan para una gran cantidad de aplicaciones que explotan la extrema dureza del diamante, su resistencia al desgaste y su bajo coeficiente de fricción. Estos incluyen brocas y sierras diamantadas, hileras de estirado de alambre y abrasivos utilizados en equipos de corte, desbaste y pulido (Sección 14.14).

### Grafito

Como consecuencia de su estructura (Figura 4.18), el grafito es altamente anisotrópico (los valores de sus propiedades dependen de la dirección cristalográfica lo largo de la cual se miden). Por ejemplo, las resistividades eléctricas paralelas y perpendiculares al plano de grafeno son, respectivamente, del orden de 10 y 10 Q m. Los electrones deslocalizados tienen gran movilidad y su respuesta es inmediata en presencia de un campo eléctrico apli-

**Tabla 14.5** Propiedades del diamante, el grafito y el carbono (para fibras).

| | Material | | | |
|---|---|---|---|---|
| | | Grafito | | |
| **Propiedad** | **Diamante** | **Plano hexagonal** | **Entre planos** | **Carbono (fibras)** |
| Densidad ($g/cm^3$) | 3,51 | 2,26 | | 1,78-2,15 |
| Módulo elástico (GPa) | 700-1200 | 350 | 36,5 | 230-725" |
| Resistencia (MPa) | 1050 | 2500 | — | 1500-4500" |
| Conductividad térmica (W/mK) | 2000-2500 | 1960 | 6.0 | 11-70" |
| Coeficiente dilatación térmica ($10^{-6}$ K ') | 0,11-1,2 | -1 | +29 | -0,5—0,6" 7-10′[1] |
| Resistividad eléctrica (Qm) | 10"-$10^{14}$ | 1,4 x $10^{-5}$ | 1 x $10^{-2}$ | 9,5 x $10^{-6}$-17x $10^{-6}$ |

"Fibras en dirección longitudinal.

*Fibras en dirección transversal (radial).

cado en una dirección paralela al plano, lo que justifica su relativamente baja resistividad (es decir, su alta conductividad) en esa dirección. Asimismo, como consecuencia de los débiles enlaces de van der Waals intcrplanarcs, es relativamente fácil que los planos de grafito se deslicen uno sobre otro, lo que explica las excelentes propiedades lubricantes del grafito.

Hay una disparidad significativa entre las propiedades del grafito y del diamante, como se puede observar en la Tabla 14.5. Por ejemplo, mecánicamente, el grafito es blando y exfoliable, y tiene un módulo elástico significativamente inferior. Su conductividad eléctrica en la dirección planar es $10^{16}$-$10^{19}$ veces la del diamante, mientras que la conductividad térmica es aproximadamente la misma. Además, mientras que el coeficiente de dilatación térmica para el diamante es relativamente pequeño y positivo, para el grafito, en la dirección planar, el valor es pequeño y negativo, y el coeficiente en la dirección perpendicular (interplanar) es positivo y relativamente grande. Asimismo, el grafito es ópticamente opaco con un color negro-plata. Otras propiedades valoradas del grafito incluyen una buena estabilidad química a temperaturas elevadas y en atmósferas no oxidantes, una alta resistencia al choque térmico, alta adsorción de gases y buena maquinabilidad.

Las aplicaciones del grafito son muchas, variadas e incluyen lubricantes, lápices, electrodos de batería, materiales de fricción (p. ej., zapatas de freno), elementos calefactores de hornos eléctricos, electrodos de soldadura, crisoles metalúrgicos, materiales refractarios de alta temperatura y aislamientos, toberas de cohetes, recipientes de reactores químicos, contactos eléctricos (p. ej., cepillos) y dispositivos de depuración de aire.

## Fibras de carbono

En materiales compuestos de matriz polimèrica se usan como refuerzo fibras de carbono de pequeño diámetro, alta resistencia y módulo elevado (Sección 16.8). En estas fibras el carbono está en forma de capas de grafeno. Sin embargo, dependiendo del precursor (es decir, del material del cual están hechas las fibras) y del tratamiento térmico, existen diferentes disposiciones estructurales de estas capas de grafeno. Para las fibras denominadas de *carbono grafitico,* las capas de grafeno adoptan la estructura ordenada del grafito (planos paralelos con enlaces interplanares de van der Waals, relativamente débiles). Alternativamente, se obtienen estructuras más desordenadas cuando, durante el proceso de fabricación, las hojas de grafeno se doblan al azar, se inclinan y se arrugan para formar lo que se denomina *carbono turboestrático.* Las fibras híbridas grafitico-turboestráticas están compuestas por regiones con estructuras de ambos tipos y pueden ser sintetizadas de

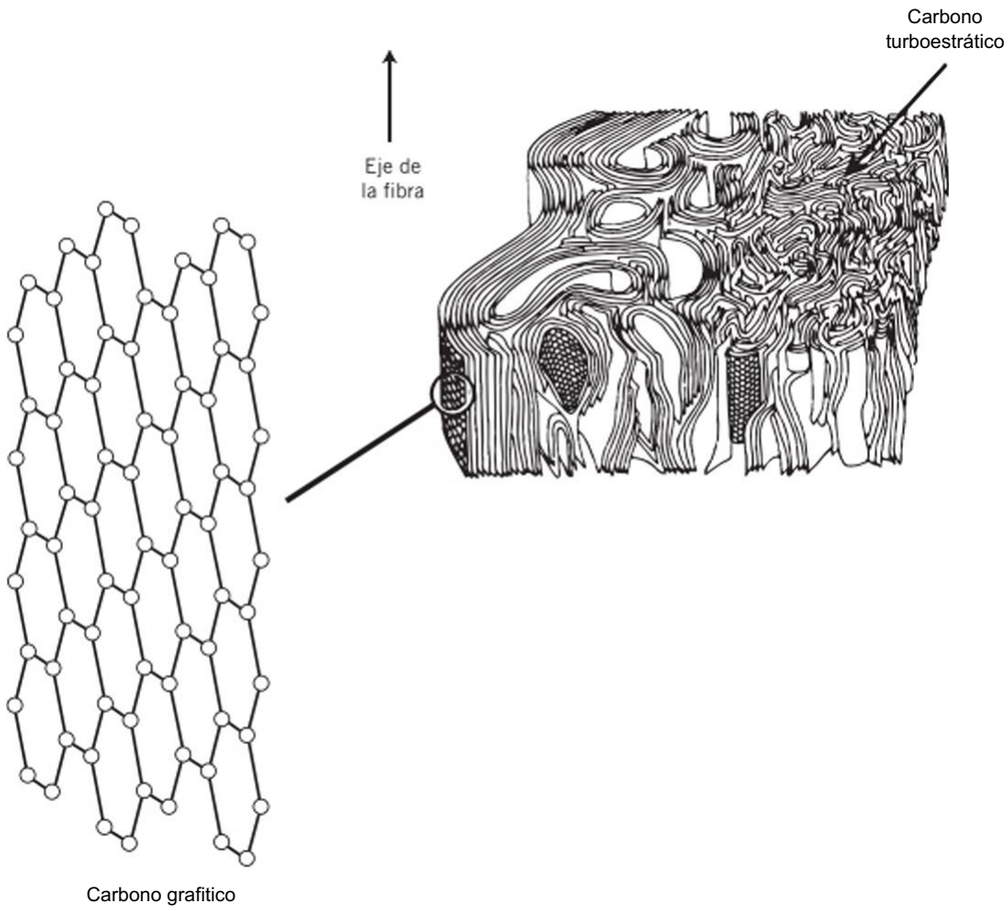



Figura 14.18 Diagrama esquemático de una fibra de carbono que muestra estructuras tanto grafitica como de carbono turboestrático. (Adaptado de S. C. Bennett y D. J. Johnson, *Structural Heterogeneity in Carbon Fibres,* "Proceedings of the Fifth London International Carbon and Graphite Conference", Vol. I, Society of Chemical Industry, London, 1978. Reproducción autorizada por S. C. Bennett y D. J. Johnson).

igual modo. La Figura 14.18 muestra una representación estructural esquemática de una fibra híbrida, destacando ambas estructuras, grafitica y turboestrática.[4] Las fibras grafiticas tienen un módulo clástico mayor que el de las fibras turbocstráticas, mientras que las fibras turbocstráticas tienden a ser más fuertes. Asimismo, las propiedades de las fibras de carbono son anisotrópicas (la resistencia y el módulo elástico son mayores en la dirección paralela al eje de la fibra, dirección longitudinal, que en la dirección perpendicular a la misma, dirección transversal o radial). En la Tabla 14.5 se incluyen también valores de propiedades típicas de materiales de fibra de carbono.

Dado que la mayoría de estas fibras están compuestas de ambas formas, grafitica y turboestrática, se utiliza el término *carbono* en lugar de *grafito* para designar a estas fibras.

De los tres tipos más comunes de fibras de refuerzo usadas para materiales compuestos de polímero reforzado (carbono, vidrio y aramida), las fibras de carbono tienen el mayor módulo elástico y resistencia; además, son las más caras. De la misma forma, los compuestos poliméricos reforzados con fibra de carbono presentan excepcionales relaciones módulo/pcso y rcsistcncia/peso. Las propiedades de estos tres (y de otros) materiales de fibras se comparan en la Tabla 16.4.

## 14.17 CERÁMICOS AVANZADOS

Aunque los cerámicos tradicionales comentados previamente representan la mayor parte de la producción, el desarrollo de nuevos materiales y los denominados *cerámicos avanzados* está ocupando un lugar destacado dentro de las tecnologías avanzadas. En particular, las propiedades eléctricas, magnéticas y ópticas, así como combinaciones de propiedades

[4]Otra forma de carbono turboestrático *(carbonopirolitic6)* tiene propiedades isotropicas. Se utiliza ampliamente como bioma■ terial debido a su biocompatibilidad con diversos tejidos del cuerpo humano.

únicas en cerámicos, han sido aprovechadas en una serie de nuevos materiales y productos, algunos de los cuales se comentan en los Capítulos 19, 21 y 22. Los cerámicos avanzados incluyen materiales utilizados en sistemas microelectromecánicos así como los nanocarbonos (fullcrcnos, nanotubos de carbono y grafcno). Estos se comentan a continuación.

## Sistemas microelectromecánicos (MEMS)

sistema microclectro mecánico

Los sistemas microelectromecánicos *(Microelectromechanical Systems, MEMS)* son sistemas "inteligentes" en miniatura (Sección 1.5) que consisten en una multitud de dispositivos mecánicos que se integran con un gran número de elementos eléctricos sobre un sustrato de silicio. Los componentes mecánicos son microsensores y microactuadores. Los microsensores recogen información del entorno mediante la medición de fenómenos mecánicos, térmicos, químicos, ópticos y/o magnéticos. Los componentes microclectrónicos procesan esta entrada sensorial y la derivan al dispositivo microaccionador correspondiente (de posicionamiento, de movimiento, de bombeo, de regulación y/o de filtrado). Estos dispositivos de accionamiento, de dimensiones microscópicas, incluyen vigas, fosos, engranajes, motores y membranas, con tamaños del orden de mieras. La Figura 14.19 es una micrografía electrónica de barrido de los engranajes de un sistema de transmisión lineal MEMS.

El procesamiento de MEMS es prácticamente el mismo que el utilizado para la producción de circuitos integrados de silicio; este incluye técnicas bien definidas de fotolitografía, implantación iónica, ataque y deposición. Asimismo, algunos componentes mecánicos se fabrican usando técnicas de micromccanizado. Los componentes MEMS son muy sofisticados, fiables y de tamaño minúsculo. Además, dado que las técnicas precedentes a la fabricación implican operaciones masivas, la tecnología MEMS resulta muy económica y rentable.

Hay algunas limitaciones respecto a la utilización del silicio en MEMS. El silicio tiene una tenacidad de fractura baja (~0,90 MPavm), una temperatura de ablandamiento relativamente baja (600 °C) y es muy reactivo en presencia de agua y oxígeno. En consecuencia, se están llevando a cabo investigaciones en búsqueda de materiales cerámicos más tenaces, más refractarios y más inertes, para algunos componentes de MEMS, especialmente para dispositivos de alta velocidad y nanoturbinas. Los materiales cerámicos que se están considerando son carbonitruros de silicio amorfos (aleaciones de carburo de silicio-nitruro de silicio) que puede ser producidos utilizando precursores organometálicos.

Un ejemplo de una aplicación práctica MEMS es un acclcrómctro (sensor acelerador/ dcsacelerador) que se utiliza en el despliegue de los sistemas de protección por airbag en automoción. Para esta aplicación, el componente microelectrónico importante es un microdetector independiente. En comparación con los sistemas de airbag convencionales, las unidades de MEMS son más pequeñas, más ligeras y más fiables, y se producen con una considerable reducción de costes.

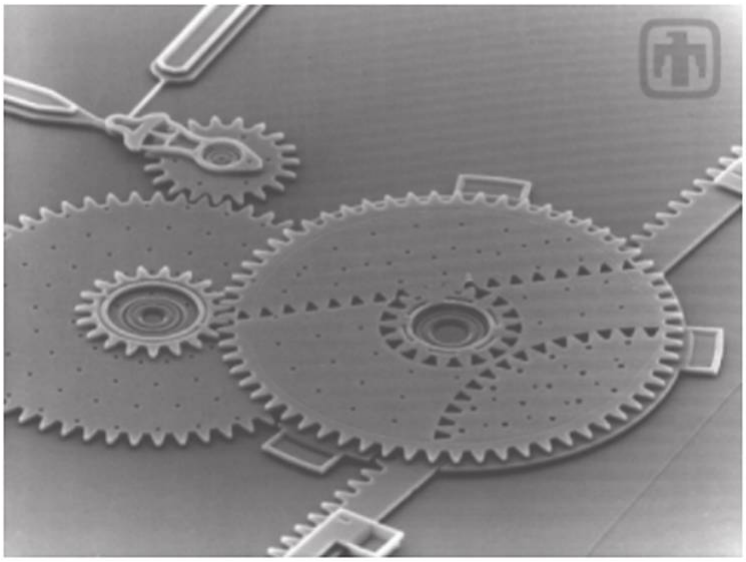



Figura 14.19 Micrografía electrónica de barrido que muestra los engranajes de un sistema de transmisión lineal MEMS. Este mecanismo convierte el movimiento rotacional del engranaje de la parte superior izquierda en movimiento lineal de la cadena lineal (inferior derecha). Aproximadamente *100. (Cortesía Sandia National Laboratories, SUMMiT* Technologies, www.mems.sandia, gov.)

Algunas aplicaciones potenciales de MEMS incluyen pantallas electrónicas, unidades de almacenamiento de datos, dispositivos de conversión de energía, detectores químicos (por agentes químicos y biológicos peligrosos y la detección de drogas) y microsistemas para la amplificación c identificación del ADN. Hay, sin duda, muchos usos imprevistos de esta tecnología MEMS que tendrán un profundo impacto en la sociedad; estos probablemente puedan eclipsar los efectos que los circuitos integrados microelectrónicos han tenido durante las últimas tres décadas.

## Nanocarbonos

nanocarbono

Un grupo de materiales de carbono recientemente descubiertos, los nanocarbonos, con propiedades novedosas y excepcionales, se utilizan actualmente en algunas tecnologías de vanguardia y sin duda tendrán un rol destacado en futuras aplicaciones de alta tecnología. Tres nanocarbonos que pertenecen a este grupo son los fullerenos, los nanotubos de carbono y el grafeno. El prefijo "nano" denota que el tamaño de partícula es inferior a, aproximadamente, 100 nanómetros. Asimismo, en cada nanopartícula los enlaces se dan entre los orbitales híbridos *sp*~ de los átomos de carbono.[5]

### *Fullerenos*

Un tipo de fullereno, descubierto en 1985, consiste en una agrupación esférica hueca de 60 átomos de carbono; una sola molécula se indica como $C_{60}$. Los átomos de carbono se unen entre sí de manera que se forman tanto configuraciones geométricas hexagonales (de seis átomos de carbono) como pentagonales (de cinco átomos de carbono). Una de estas moléculas se representa esquemáticamente en la Figura 14.20, que consta de 20 hexágonos y de 12 pentágonos, dispuestos de tal manera que no hay dos pentágonos que compartan un lado común; por lo tanto la superficie molecular tiene la simetría de un balón de fútbol. El material compuesto de moléculas de $C_{W)}$ se conoce como *buckminsterfullereno* (o *buckyball,* en versión abreviada), llamado así en honor de R. Buckminstcr Ful 1er, inventor de la cúpula geodésica; cada $C_w$ es simplemente una réplica molecular de una cúpula de este tipo. El término/¡///¿reno se utiliza para denotar la clase de materiales que están compuestos por este tipo de moléculas.[6]

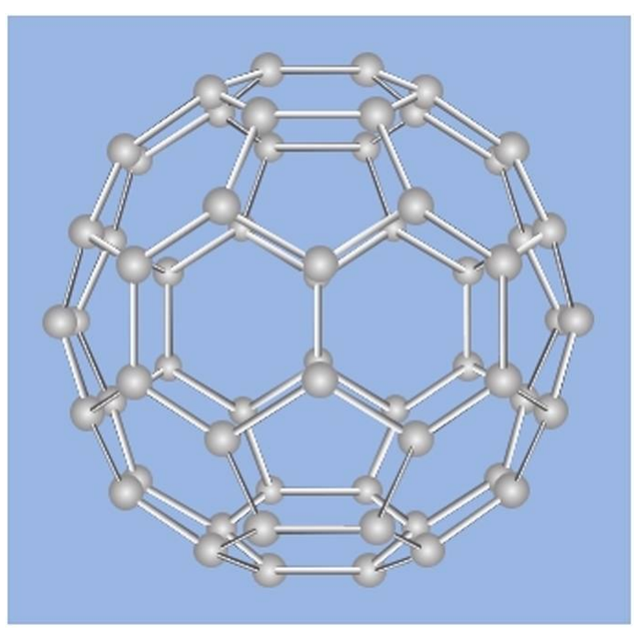


Figura 14.20 Estructura esquemática de una molécula de fullereno $C_{W)}$.

[5]Igual que en el grafito, los electrones dcslocal izados están asociados a estos enlaces .y/r; estos enlaces están confinados dentro de la molécula.

[6]Existen moléculas de fullereno distintas de $C_{60}$ (p. ej., $C_{50}$, $C_{70}$, $C_{76}$, $C_M$) que también forman agrupaciones esferoidales. Cada uno de ellas se compone de doce pentágonos, mientras que el número de hexágonos es variable.

Tabla 14.6
Propiedades para Nanomateriales de carbono.

| Propiedad | Cóo (Fullerita) | Nanotubos de carbono (pared simple) | Grafeno (en el plano) |
|---|---|---|---|
| Densidad (g/cm$^3$) | 1,69 | 1,33-1,40 | — |
| Módulo elástico (GPa) | — | 1000 | 1000 |
| Resistencia (MPa) | — | 13.000-53.000 | 130.000 |
| Conductividad térmica (W/m K) | 0,4 | -2000 | 3000-5000 |
| Coeficiente dilatación térmica (10 $^6$ K ') | | — | —6 |
| Resistividad eléctrica (Q m) | $10^{14}$ | 10 $^6$ | 10 $^8$ |

En estado sólido, las unidades forman una estructura cristalina que se empaqueta en una disposición cúbica centrada en las caras. Este material se llama *fulléate¡* y en la Tabla 14.6 se enumeran algunas de sus propiedades.

Se han desarrollado diversos compuestos de fullcrcno que tienen características químicas, físicas y biológicas inusuales, y se están utilizando (o tienen potencial para ello) en una serie de nuevas aplicaciones. Algunos de estos compuestos contienen átomos o grupos de átomos que están encapsulados dentro de una jaula de átomos de carbono y se denominan fullerenos endohedral. En otros compuestos, átomos, iones o grupos de átomos se unen en el exterior de la estructura del fullereno y se denominan fullerenos exohedral.

Los usos y posibles aplicaciones de los fullerenos incluyen productos antioxidantes en el cuidado personal, productos biofarmaccuticos, catalizadores, células solares orgánicas, baterías de larga duración, superconductores de alta temperatura e imanes moleculares.

### *Nanotubos de carbono*

Otra forma molecular de carbono descubierta recientemente tiene algunas propiedades únicas y tecnológicamente prometedoras. Su estructura consta de una sola capa de grafito (es decir, de grafeno) que se enrolla en un tubo y está representada esquemáticamente en la Figura 14.21. Se utiliza el término *nanotubo de carbono de pared simple (Single-walled carbon nanotube,* SWCNT abreviado) para indicar esta estructura. Cada nanotubo es una sola molécula compuesta de millones de átomos y la longitud de esta molécula es mucho mayor (del orden de miles de veces mayor) que su diámetro. También existen los nanotubos de carbono de paredes múltiples *(Multiple-walled carbon nanotubes,* MWCNTs), consistentes en estructuras de cilindros concéntricos.

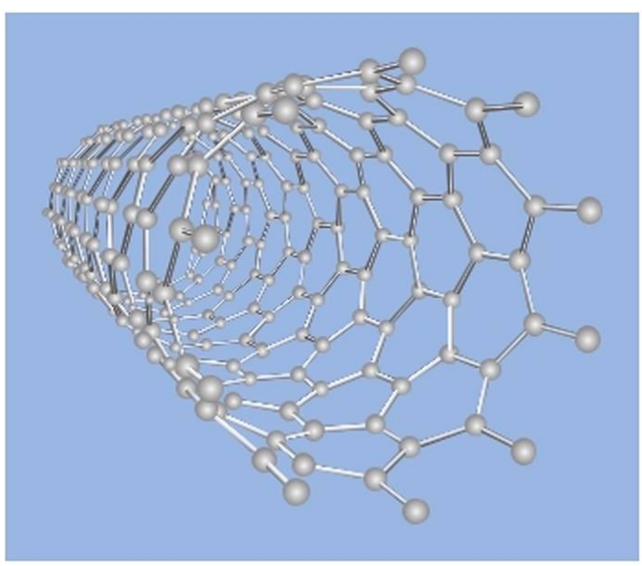


Figura 14.21 Estructura esquemática de un nanotubo de carbono de pared simple (SWCNT).

Los nanotubos son extremadamente fuertes *y* rígidos y relativamente dúctiles. En los nanotubos de pared simple, los intervalos de resistencia oscilan entre 13 y 53 GPa (aproximadamente un orden de magnitud mayor que para las fibras de carbono, que están entre 2 y 6 GPa) y son de los materiales conocidos más resistentes. Los valores de módulo clástico son del orden de un tcrapascal (TPA, 1 TPA= 10' GPa), con deformaciones a rotura entre 5% y 20%. Además, los nanotubos tienen densidades relativamente bajas. En la Tabla 14.6 se presentan diversas propiedades de nanotubos de pared simple.

Atendiendo a los valores extremadamente altos de resistencia, los nanotubos de carbono tienen potencial para ser utilizados en aplicaciones estructurales. La mayoría de las aplicaciones actuales, sin embargo, se limitan al uso de nanotubos a granel (colecciones de segmentos de tubo no organizados). Por tanto, los materiales de nanotubos a granel probablemente nunca presentarán ventajas comparables a los de nanotubos individuales. Los nanotubos a granel actualmente se utilizan como refuerzos en nanocompuestos de matriz polimcrica (Sección 16.16) para mejorar no sólo la resistencia mecánica, sino también las propiedades térmicas y eléctricas.

Los nanotubos de carbono tienen igualmente características eléctricas únicas y sensibles a la estructura. Dependiendo de la orientación de las unidades hexagonales en el plano de grafeno (es decir, en la pared del tubo) respecto al eje del tubo, el nanotubo puede comportarse eléctricamente como un metal o como un semiconductor. Como metal, tienen potencial para su uso como cableado de circuitos de pequeña escala. En el estado semiconductor se pueden utilizar para transistores y diodos. Además, los nanotubos son excelentes emisores de campo eléctrico y, como tales, se pueden utilizar en pantallas planas (p. ej., pantallas de televisión y monitores de ordenador).

Otras aplicaciones potenciales son diversas y numerosas, como, p. ej.:

- Células solares más eficientes
- Condensadores más eficientes para reemplazar las baterías
- Aplicaciones de eliminación de calor
- Tratamientos contra el cáncer (identificar y destruir células cancerosas)
- Aplicaciones de biomateriales (p. ej., piel artificial, seguimiento y evaluación de la ingeniería de tejidos)
- Trajes blindados
- Plantas de tratamiento de aguas (eliminación más eficiente de agentes contaminantes)

### *Grafeno*

El grafeno, el último miembro de los nanocarbonos, consiste en un compuesto hexagonal de átomos de carbono con hibridación *sp*~ que forma una sola capa atómica de grafito (Figura 14.22). Los enlaces son extremadamente fuertes, pero flexibles, lo que permite que las capas se doblen. El primer material de grafeno fue elaborado por eliminación de grafito,

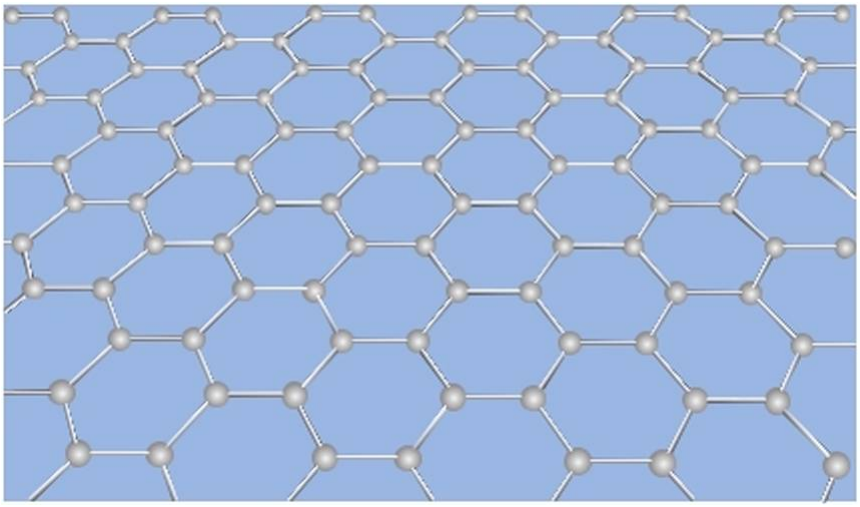


Figura 14.22 Estructura esquemática de una capa de grafeno.

capa a capa, mediante cinta adhesiva de plástico hasta que sólo quedó una única capa de carbono.[7] Aunque el grafeno primigenio todavía se produce utilizando esta técnica (que es muy cara), se han desarrollado procesos que proporcionan grafeno de alta calidad con costes mucho menores.

Dos características del grafeno hacen que sea un material excepcional. La primera es el perfecto orden que se encuentra en sus hojas (no existen defectos atómicos como vacantes) y la extremada pureza de las mismas (sólo contienen átomos de carbono). La segunda característica se refiere a la naturaleza de los electrones no unidos: a temperatura ambiente, se mueven mucho más rápidamente que los electrones de conducción en metales ordinarios y materiales semiconductores/

En cuanto a sus propiedades, que se encuentran en la Tabla 14.6, el grafeno podría ser etiquetado como el material definitivo. Es el material más fuerte conocido (—130 GPa), el mejor conductor térmico (-5000 W/m K) y tiene la resistividad eléctrica más baja (10 $^{s}Q^{-}$m), lo que equivale a decir que es el mejor conductor eléctrico existente. Además, es transparente, químicamente inerte y tiene un módulo clástico comparable al de los otros nanocarbonos (~ 1 TPA).

Ante este conjunto de propiedades, el potencial tecnológico para el grafeno es enorme, y se espera que revolucione muchos sectores industriales que incluyen la electrónica, la energía, el transporte, la medicina/biotecnología y la aeronáutica. Sin embargo, antes de que se produzca esta revolución, se deben desarrollar métodos económicos y fiables para la producción masiva de grafeno.

La siguiente relación es un breve recopilatorio de algunas de estas potenciales aplicaciones para el grafeno: electrónica (pantallas táctiles), tinta conductora para impresión electrónica, conductores transparentes, transistores, disipadores de calor; energía (células solares poliméricas, catalizadores en células de combustible, electrodos de baterías, supcrcondcnsadorcs), medicina/biotecnología (tejidos y músculos artificiales, biosensores enzimáticos y de ADN), fotografía y aeronáutica (sensores químicos para explosivos y nanocompuestos para componentes estructurales de aviones, véase Sección 16.16).

## RESUMEN

**Diagramas de fases en cerámicos**

- Las características generales de los diagramas de fases de materiales cerámicos son similares a los de sistemas metálicos.
- Se han comentado los diagramas de los sistemas $Al_2O_3$-$Cr_2O_3$ (Figura 14.1), MgO-$Al_2O_3$ (Figura 14.2), $ZrO_2$-CaO (Figura 14.3) y $SiO_2$-$Al_2O_3$ (Figura 14.4).
- Estos diagramas son especialmente útiles en la evaluación de prestaciones de materiales cerámicos a alta temperatura.

**Fractura frágil de cerámicos**

- En los materiales cerámicos, las microfisuras, cuya presencia es muy difícil de controlar, provocan una amplificación de las tensiones de tracción aplicadas, lo que conduce a valores de resistencia a flexión relativamente bajos.
- El tamaño de un defecto iniciador de grieta puede variar de una probeta a otra, lo que conduce a una considerable variación en los valores de resistencia a rotura en un material determinado.
- La amplificación de tensión no se produce bajo cargas de compresión y, en consecuencia, los materiales cerámicos son más resistentes a compresión.
- El análisis fractográfico de la superficie de fractura de un material cerámico puede revelar el lugar y la fuente de origen del defecto iniciador de una fisura (Figura 14.8).

[7] Este proceso se conoce como *exfoliación micromecánica,* o *método de cinta adhesiva.*

[8] Este fenómeno se conoce como *conducción balística* o transporte balístico.

**Comportamiento tensión-deformación**

Las curvas tensión-deformación y los valores de resistencia a rotura de los materiales cerámicos se determinan mediante ensayos de flexión transversal.

Los valores de resistencia a flexión, obtenidos a partir de ensayos de flexión a tres puntos, pueden determinarse para secciones rectangulares y circulares, utilizando, respectivamente, las Ecuaciones 14.3¿/ y 14.3Z>.

**Mecanismos de deformación plástica**

Cualquier deformación plástica de los cerámicos cristalinos es el resultado del movimiento de dislocaciones; la fragilidad de estos materiales se explica, en parte, por el limitado número de sistemas de deslizamiento efectivos.

El modo de deformación plástica en materiales no cristalinos es por flujo viscoso; la resistencia a la deformación en estos materiales se expresa como la viscosidad (en unidades de Pa s). Los valores de viscosidad en muchos cerámicos no cristalinos, a temperatura ambiente, son extremadamente altos.

**Influencia de la porosidad**

Muchos componentes cerámicos contienen porosidad residual, que es perjudicial tanto para su módulo clástico como para su resistencia a rotura.

El módulo elástico depende y disminuye con la fracción de volumen de porosidad, según la Ecuación 14.5.

La disminución de la resistencia a flexión con la fracción de volumen de porosidad se describe con la Ecuación 14.6.

**Dureza**

Es difícil medir la dureza de los materiales cerámicos debido a su fragilidad y a la susceptibilidad al agrietamiento cuando son indentados.

Se utilizan habitualmente las técnicas de microindentación Knoop y Vickers, que utilizan penetradores piramidales.

Los materiales más duros conocidos son los cerámicos, y esta característica los hace especialmente atractivos para su uso como abrasivos (Sección 14.14).

**Vidrios**

Los materiales de vidrio más comunes son silicatos no cristalinos que contienen otros óxidos. Otros dos ingredientes principales de un vidrio típico de sosa-cal, además de sílice ($SiO_2$), son sosa ($Na_2O$) y cal (CaO).

Las dos características más valoradas de los vidrios son la transparencia óptica y la facilidad de conformación.

**Vitrocerámicas**

Los materiales vitrocerámicos se fabrican inicialmente como vidrios y luego, mediante tratamiento térmico, cristalizan para formar materiales policristalinos de grano fino.

Las dos propiedades de las vitrocerámicas que los hacen superiores al vidrio son que presentan mejores resistencias mecánicas y menores coeficientes de dilatación térmica (lo que mejora la resistencia al choque térmico).

**Productos de arcilla**

La arcilla es el componente principal de las porcelanas (p. cj., vajillas y componentes sanitarios) y de productos de construcción (p. cj., ladrillos y tejas). Se pueden añadir otros ingredientes (aparte de arcilla), como feldespato y cuarzo, y las variaciones de composición influyen en el proceso de cocción.

**Refractarios**

Los materiales cerámicos que se utilizan a temperaturas elevadas y, a menudo, en entornos reactivos, se denominan *cerámicos refractarios.*

Los requisitos para este tipo de materiales son alta temperatura de fusión, capacidad de ser no reactivo e inerte cuando se exponen a ambientes agresivos (a menudo a elevadas temperaturas) y capacidad de proporcionar aislamiento térmico.

En función de la composición y de la aplicación, los refractarios se subdividen en cuatro grupos principales, que son: refractarios de arcilla (mezclas alúmina-sílice), refractarios de sílice (alto contenido en sílice), refractarios básicos (ricos en magnesia, MgO) y refractarios especiales.

**Abrasivos** ″ Los cerámicos abrasivos se utilizan para cortar, moler y pulir otros materiales más blandos.

- Estos materiales deben ser duros, resistentes y capaces de soportar las altas temperaturas asociadas a las fuerzas de fricción.
- El diamante, el carburo de silicio, el carburo de tungsteno, el corindón y la arena de sílice son los materiales abrasivos más comunes.

**Cementos** * El cemento Portland se produce por calentamiento de una mezcla de arcilla y minerales de caliza en un horno rotatorio. El "clinker" resultante se muele en partículas muy finas a las que se añade una pequeña cantidad de yeso.

- Cuando se mezclan con agua, los cementos inorgánicos forman una pasta que es capaz de adoptar prácticamente cualquier forma.
- El fraguado posterior, o endurecimiento, es el resultado de reacciones químicas de las partículas de cemento y se produce a temperatura ambiente. En los cementos hidráulicos, de los cuales el cemento Portland es el más común, la reacción química es la hidratación del material.

**Carbonos** · Las dos formas alotrópicas del carbono —diamante y grafito— tienen conjuntos de propiedades físicas y químicas claramente diferentes.

- El diamante es extremadamente duro y químicamente inerte, tiene una alta conductividad térmica y una baja conductividad eléctrica, y es transparente con un alto índice de refracción.
- El grafito es blando y exfoliable (es decir, tiene buenas propiedades lubricativas), es ópticamente opaco y químicamente estable a altas temperaturas y en atmósferas no oxidantes. Algunas de sus propiedades son altamente isotrópicas, incluida la conductividad eléctrica.
- La fibra de carbono, como material de refuerzo, se ha comentado también.
  - Se pueden identificar dos distribuciones estructurales de capas de grafeno en las fibras de carbono (grafitico y turbocstrático), como se ve en la Figura 14.18.
  - En la dirección paralela al eje de la fibra se desarrollan valores elevados de resistencia y de módulo elástico.

**Cerámicos avanzados**

- Muchas tecnologías modernas utilizan y seguirán utilizando cerámicos avanzados porque presentan excepcionales propiedades mecánicas, químicas, eléctricas, magnéticas y ópticas, así como combinaciones únicas de propiedades.
- Los sistemas microelectromecánicos (MEMS) son sistemas inteligentes que consisten en dispositivos mecánicos en miniatura integrados con elementos eléctricos sobre un sustrato (normalmente de silicio).
- Los nanocarbonos son materiales de carbono que tienen tamaños de partícula inferiores a 100 nm. Pueden existir tres tipos de nanocarbonos que son:
  - Los fullerenos (por ejemplo, C^, Figura 14.20)
  - Los nanotubos de carbono (Figura 14.21)
  - El grafeno (Figura 14.22)
- Las aplicaciones actuales y potenciales para los nanocarbonos incluyen:
  - Fullerenos: superconductores a alta temperatura, antioxidantes (productos de cuidado personal) y células solares orgánicas
  - Nanotubos: emisores de campo eléctrico, tratamientos contra el cáncer, energía fotovoltaica (células solares) y mejores condensadores (para reemplazar las baterías)
  - Grafeno: transistores, supercondcnsadorcs, conductores eléctricos transparentes y biosensores

## Términos y conceptos importantes

Calcinación
Cemento
Cerámico abrasivo
Cerámico refractario
Cocción
Cristalización
Nanocarbono
Porcelana
Productos estructurales de arcilla
Resistencia a flexión
Sistema microclcctromccánico (MEMS)
Viscosidad
Vitrocerámica

## REFERENCIAS


Barsoum, M. W., *Fundamentals of Ceramics,* Institute of Physics Publishing. Bristol, UK, 2003.

Bergeron, C. G. y S. H. Risbud, *Introduction to Phase Equilibria in Ceramics,* American Ceramic Society. Columbus, OH, 1984.

Carter. C. B. y M. G. Norton, Ceramic Materials Science and Engineering, Springer, New York, 2007.

Chiang, Y. M., D. P. Birnie, III y W. D. Kingery, *Physical Ceramics: Principles for Ceramic Science and Engineering,* Wiley, New York, 1997.

Doremus, R. II., *Glass Science,* 2nd edition, Wiley, New York, 1994.

*Engineered Materials Handbook,* Vol. 4. *Ceramics and Glasses,* ASM International, Materials Park, OH, 1991.

Green, D. J., *An Introduction to the Mechanical Properties of Ceramics,* Cambridge University Press, Cambridge, 1998.

Hewlett. P. C., *Lea s Chemistry' of Cement & Concrete,* 4.h edition, Elsevier Butterworth-Heinemann, Oxford. 2004.

Hummel, F. A., *Introduction to Phase Equilibria in Ceramic Systems,* Marcel Dekker, New York. 1984.

Kingery, W. D., H. K. Bowen y D. R. *Uhlmann, Introduction to Ceramics,* 2nd edition, Wiley, New York, 1976.

*Phase Equilibria Diagrams* (for Ceramists), American Ceramic Society, Westerville, OH. In fourteen volumes, published between 1964 and 2005. Also on CD-ROM.

Richerson, D. W., *The Magic of Ceramics,* 2nd edition, American Ceramic Society, Westerville, OH. 2012.

Richerson. D. W., *Modern Ceramic Engineering,* 3rd edition, CRC Press, Boca Raton, FL, 2006.

Schact, C. A. (Editor), *Refractories Handbook,* Marcel Dekker, New York, 2004.

Shelby, J. E., *Introduction to Glass Science and Technology,* 2nd edition. Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2005.

Varshneya, A. K., *Fundamentals of Inorganic Glasses,* Elsevier, 1994.

Wachtman. J. B., W. R. Cannon y M. J. Matthewson, *Mechanical Properties of Ceramics,* 2nd edition, Wiley, Hoboken, NJ, 2009.


## CUESTIONES Y PROBLEMAS

### *Diagramas de fases en cerámicos*

**14.1** Para el sistema $ZrO_2$-CaO (Figura 14.3), escribir todas las reacciones eutécticas y eutectoides por enfriamiento.

**14.2** En la Figura 14.2, diagrama de fases del sistema MgO-ALO;″ se puede observar que la solución sólida espinela existe para un intervalo de composiciones, lo que significa que no es estequiométrica en composiciones distintas de 50% mol MgO-50% mol $A1_2O_3$.

(a) El máximo no cstcquiomctrico de la zona de fase espinela rica en $A1_2O_3$ está próximo a 1998°C (2271 K) y corresponde a 82% mol (92% en peso) $A1_2O_3$, aproximadamente. Determinar el tipo de defecto vacante que se produce y el porcentaje de vacantes que existen a esta composición.

**(b)** El máximo no estequiomctrico de la zona de fase espinela rica en Mgo está próximo a 1998°C (2271 K) y corresponde a 39% mol (62% en peso) $A1_2O_3$, aproximadamente. Determinar el tipo de defecto vacante que se produce y el porcentaje de vacantes que hay en esta composición.

**14.3** Cuando la arcilla de caolinita $[Al_2(Si_2O_5)(OH)_4]$ se calienta a una temperatura suficientemente alta, expulsa el agua de su fórmula química.

(a) En estas circunstancias, ¿cuál es la composición del producto restante (% en peso $A1_2O_3$)?

**(h)** ¿Cuáles son las temperaturas de liquidus y solidus en este material?

### *Fractura frágil de los cerámicos*

**14.4** Explicar brevemente lo siguiente.

**(a)** ¿Por qué puede haber dispersión significativa en los valores de resistencia a rotura de un material cerámico determinado?

**(b)** ¿Por qué la resistencia a rotura aumenta con la disminución de tamaño de la probeta?

**14.5** La resistencia a tracción en materiales frágiles puede determinarse usando una variación de la Ecuación 10.1. Calcular el radio en la punta de la fisura crítica en una probeta de $A1_2O_3$ que experimenta fractura a tracción bajo una tensión aplicada de 275 MPa. Suponer una grieta superficial crítica 2 x 10 $^5$ mm de longitud y una resistencia a rotura teórica de E/10, donde $E$ es el módulo elástico.

**14.6** La resistencia a rotura de un vidrio se puede aumentar eliminando una delgada capa superficial por ataque químico. Se cree que este proceso puede alterar la geometría de las grietas superficiales (reducir su longitud y aumentar el radio en la punta). Calcular el cociente entre los radios de la punta de fisura para el vidrio original y después del ataque, para que la resistencia a fractura se multiplique por ocho si se eliminan dos tercios de la longitud de la fisura mediante el ataque químico.

### Comportamiento tensión-deformación

**14.7** Un ensayo de flexión a tres puntos se lleva a cabo en una probeta de vidrio que tienen una sección transversal rectangular de 6 mm de altura (¿/) y 12 mm de anchura (¿>); la distancia entre los puntos de apoyo es de 45 mm.

**(a)** Calcular la resistencia a flexión si la carga a fractura es de 290 N.

**(h)** El punto de máxima flexión Ay se produce en el centro de la muestra y viene descrito por

$$A>' - \frac{\quad}{48EZ} \qquad (14.8)$$

donde *E* es el módulo elástico e *I* es el momento de inercia en la sección transversal. Calcular Ay para una carga de 266 N.

**14.8** Una probeta de MgO de sección circular se somete a flexión por tres puntos. Calcular el radio mínimo posible de la muestra sin fractura, si la carga aplicada es de 425 N, la resistencia a flexión es de 105 MPa y la separación entre los puntos de carga es de 60 mm.

**14.9** Se realiza un ensayo de flexión por tres puntos en una probeta de óxido de aluminio con sección transversal circular de 3,8 mm de radio. La probeta se rompe bajo una carga de 950 N, cuando la distancia entre los puntos de apoyo es de 60 mm. Se realiza otro ensayo con una probeta de este mismo material, pero que tiene una sección cuadrada de 12 mm de longitud en cada arista. ¿A qué carga se puede esperar rotura para esta probeta si la separación entre puntos de apoyo es de 40 mm?

**14.10** **(a)** Se realiza un ensayo de flexión por tres puntos sobre una muestra cilindrica de óxido de aluminio que tiene una resistencia a flexión de 390 MPa. Si el radio de la sección de la muestra es de 2,8 mm y la distancia de separación entre puntos de apoyo es de 40 mm, predecir si se espera que la probeta se rompa bajo una carga aplicada de 620 N. Justificar la respuesta.

(b) ¿Es segura al 100% la predicción del apartado anterior? ¿Por qué sí o por qué no?

### Mecanismos de deformación plástica

**14.11** Citar una razón por la cual los materiales cerámicos son, en general, más resistentes y más frágiles que los metales.

### Consideraciones mecánicas Misceláneos

**14.12** El módulo elástico para el óxido de berilio (BeO) con un 5% voi de porosidad, es de 310 GPa.

**(a)** Calcular el módulo elástico para el material no poroso.

**(b)** Calcular el módulo elástico para un 10% vol de porosidad.

**14.13** El módulo elástico para el carburo de boro ($B_4C$) con 5% vol de porosidad es de 290 GPa.

**(a)** Calcular el módulo clástico para el material no poroso.

**(b)** ¿A qué porcentaje de volumen de porosidad el módulo elástico será de 235 GPa?

**14.14** A partir de los datos de la Tabla 14.1,

**(a)** Determinar la resistencia a flexión para MgO no poroso, suponiendo un valor de 3,75 para *n* en la Ecuación 14.6.

**(b)** Calcular la fracción porosa a la cual la resistencia a flexión de MgO es de 62 MPa.

**14.15** La resistencia a flexión y la fracción en volumen de porosidad asociada para dos probetas del mismo material cerámico son los siguientes:

| **(MPa)** | *P_* |
|---|---|
| 100 | 0,05 |
| 50 | 0,20 |

**(a)** Calcular la resistencia a flexión de una probeta de este material completamente no porosa.

**(b)** Calcular la resistencia a flexión para una de fracción en volumen de porosidad de 0,10.

### Vidrios
### Vitrocerámicas

**14.16** Citar las dos características más valoradas de los vidrios.

**14.17** **(a)** ¿Qué es la cristalización?

**(b)** Citar dos propiedades que pueden ser mejoradas por cristalización.

### Refractarios

**14.18** Para los materiales cerámicos refractarios, citar tres características que mejoren y dos características que se vean afectadas negativamente por el aumento de porosidad.

**14.19** Determinar la temperatura máxima a la cual los dos materiales refractarios de magnesia-alúmina siguientes se pueden calentar antes de que aparezca una fase liquida.

**(a)** Material de alúmina-espinela con 94% $ALO_3$ en peso y 6% MgO en peso.

**(b)** Espinela de magnesia-alúmina con 60% $A1_2O_3$ en peso y 40% MgO en peso. Consultar la Figura 14.2.

**14.20** Tras examinar el diagrama de fases $SiO_2$-$Al_2O_3$ de la Figura 14.4, para cada par de la siguiente lista de composiciones, indicar cuál sería el cerámico refractario más adecuado. Justificar las respuestas.

**(a)** 15% $Al_2O_3$-85% $SiO_2$ en peso y 20% $A1_2O_3$-80% $SiO_2$ en peso

**(b)** 75% $Al_2O_3$-25% $SiO_2$ en peso y 85% $A1_2O_3$-15% $SiO_2$ en peso

**14.21** Calcular las fracciones de masa de líquido en los materiales refractarios siguientes a 1600°C (1873 K):

**(a)** 5% $AI_2O_3$-95% $SiO_2$ en peso

**(b)** 15% $Al_2O_3$-85% $SiO_2$ en peso

**(c)** 25% $AI_2O_3$-75% $SiO_2$ en peso

**(d)** 75% $Al_2O_3$-25% $SiO_2$ en peso

**14.22** Para el sistema MgO-$Al_2O_3$, ¿cuál es la máxima temperatura posible sin que se forme fase líquida? ¿A qué composición o en qué intervalo de composiciones se puede conseguir esta temperatura máxima?

### *Cementos*

**14.23** Comparar la manera en que el agregado de partículas en mezclas de arcilla se unen entre sí durante la cocción y en cementos durante el fraguado.

## PROBLEMAS DE DISEÑO

### *Comportamiento/curva tensión-deformación*

**14.DI** Se precisa seleccionar un material cerámico para un ensayo a flexión por tres puntos (Figura 14.9). La probeta debe tener una sección transversal circular, un radio de 2,8 mm y no se ha de romper ni presentar flexión superior a 6,2 x $10^{2}$ mm en su centro cuando se aplica una carga de 275 N. Si la distancia entre puntos de apoyo es de 50 mm, ¿cuáles de los materiales de la Tabla 14.1 se pueden escoger? La magnitud de la flexión en el punto central puede calcularse utilizando la Ecuación proporcionada en el Problema 14.7.

### *Vidrios*
### *Vitrocerámicas*

**14.D2** Algunos utensilios de cocina se fabrican con materiales cerámicos.

**(a)** Enumerar al menos tres características importantes que ha de presentar un material adecuado para esta aplicación.

**(b)** Comparar las propiedades relativas y el coste de los tres materiales cerámicos.

**(c)** A partir de esta comparación, seleccionar el material más adecuado para los utensilios de cocina.

# capítulo 15 Características y aplicaciones de los polímeros

La fotografía (a) muestra bolas de billar de fenol-formaldehído (Baquelita). En los Contenidos Innovadores de la Sección 15.15 se comenta la invención del fenol-formaldehído y su uso para sustituir el marfil de las bolas de billar. En la fotografía (ó) se observa una mujer jugando al billar.

(a)

© William D. Callister. Jr.

(h)

£ RapidEyc/iStockphoto

## ¿POR QUE ESTUDIAR *Características y aplicaciones de los polímeros?*

Hay varias razones por las que, en ingeniería, se deben conocer las características, aplicaciones y procesado de los materiales poliméricos. Los polímeros se utilizan en gran variedad de aplicaciones, tales como materiales de la construcción y procesos microelectrónicos. Así, será habitual trabajar con polímeros a lo largo de la carrera profesional de ingeniería. El conocimiento de los mecanismos de deformación elástica y plástica permite modificar y controlar su módulo elástico y la resistencia (Secciones 15.7 y 15.8).

Objetivos de aprendizaje
Después del estudiar este capítulo se debería poder hacer lo siguiente:

1. Dibujar esquemáticamente los tres comportamientos característicos de tensión-deformación para materiales poliméricos.
2. Describir las distintas etapas en la deformación elástica o plástica de un polímero semicristalino (esferulítico).
3. Discutir la influencia de los siguientes factores en el módulo o la resistencia a tracción de los polímeros: (a) peso molecular, (b) grado de cristalinidad, (c) predeformación y (d) tratamiento térmico de materiales no deformados.
4. Describir el mecanismo molecular por el cual los polímeros elastoméricos se deforman elásticamente.
5. Enumerar cuatro características o elementos estructurales de un polímero que afectan tanto a su temperatura de fusión como a su temperatura de transición vitrea.
6. Citar las siete familias de polímero, en función de su aplicación, indicando las características generales de cada tipo.

## 15.1 INTRODUCCIÓN

Las características más importantes de los materiales poliméricos y varias técnicas de conformación se discuten en este capítulo.

# Comportamiento mecánico de los polímeros

## 15.2 COMPORTAMIENTO ESFUERZO-DEFORMACIÓN

Las propiedades mecánicas de los polímeros se especifican con los mismos parámetros utilizados para los metales: módulo elástico, límite elástico y resistencia a tracción. El ensayo de tracción (tensión-deformación) se emplea para caracterizar parámetros mecánicos de muchos materiales poliméricos.[1] La mayoría de las características mecánicas de los polímeros son muy sensibles a la velocidad de deformación, a la temperatura y a la naturaleza química del medio (presencia de agua, oxígeno, disolventes orgánicos, etc.). En los materiales muy elásticos, como las gomas, conviene modificar las técnicas de ensayo o la forma de las probetas utilizadas para metales (Capítulo 8).

En los materiales poliméricos se aprecian tres tipos distintos de comportamiento esfuerzo-deformación, representados en la Figura 15.1. La cun a *A* corresponde al comportamiento esfuerzo-deformación de un polímero frágil, ya que se rompe mientras se deforma elásticamente. El comportamiento del material representado por la cuna *B* es parecido al de los metales: después de la deformación clástica inicial el material fluye y luego se deforma plásticamente. Finalmente, el comportamiento descrito por la curva *C* es totalmente clástico. Este tipo de elasticidad, que se aprecia en las gomas (grandes deformaciones recuperables producidas por pequeños esfuerzos), es propia de los polímeros denominados elastómeros.

elastòmero

[1] ASTM Standard D638, "Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics."

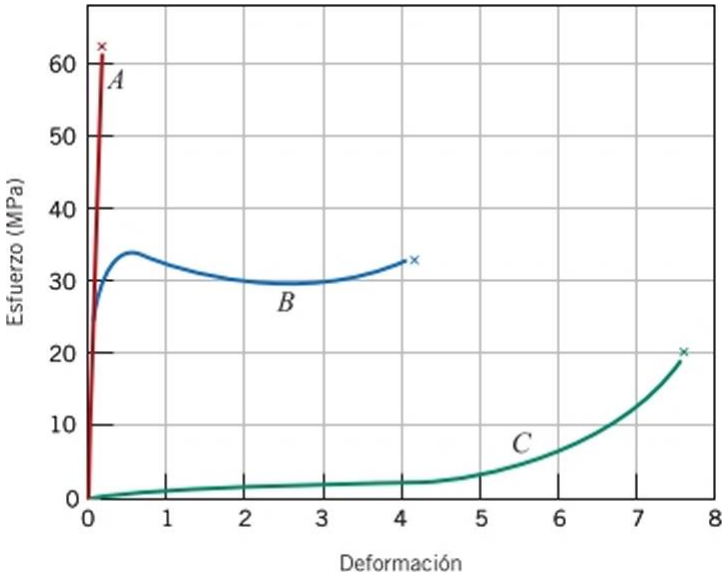



Figura 15.1 Curvas csfucrzo-dcfonnación de polímeros: frágil (curva *A),* plástico (curva *B)* y con elevada elasticidad (elastómero) (curva C).

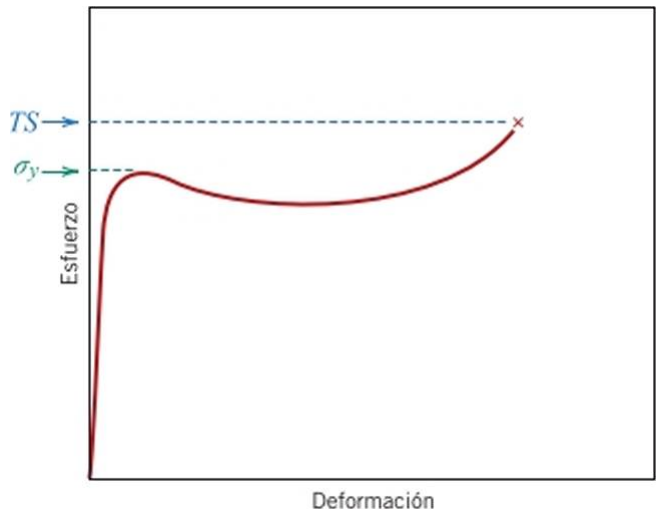



Figura 15.2 Curva esquemática esfuerzo-deformación de un polímero plástico mostrando cómo determinar el limite elástico y la resistencia a tracción.

En los polímeros, el módulo elástico (denominado *módulo de tracción* para polímeros, o a veces sólo *módulo)* y la ductilidad, en porcentaje de alargamiento, se determinan como en los metales (Sección 8.3 y 8.4). Para polímeros plásticos (cuna fí de la Figura 15.1) el límite elástico aparece en el valor máximo de la cuna, justo después de la región elástica lineal (Figura 15.2). El esfuerzo en este punto máximo se denomina límite clástico ($o^{-}_{v}$). Además, la resistencia a tracción *(RM)* corresponde al esfuerzo al cual se produce rotura (Figura 15.2). El valor de *RM* puede ser superior o inferior al de rr,. En los polímeros plásticos, la resistencia equivale a resistencia a tracción. La Tabla 15.1 especifica propiedades mecánicas para varios materiales poliméricos y en las Tablas B.2 a B.4 del Apéndice B, se proporciona una lista más exhaustiva de valores.

Tabla 15.1 Características mecánicas a temperatura ambiente de polímeros comunes.

| Material | Densidad | Módulo elástico (GPa) | Resistencia a tracción (MPa) | Límite elástico (MPa) | Alargamiento a rotura (%) |
|---|---|---|---|---|---|
| Polietileno (baja densidad), LOPE | 0,917-0,932 | 0,17-0,28 | 8,3-31,4 | 9,0-14,5 | 100-650 |
| Polietileno (alta densidad), HDPE | 0,952-0,965 | 1,06-1,09 | 22,1-31,0 | 26,2-33,1 | 10-1200 |
| Poli(cloruro de vinilo), PVC | 1,30-1,58 | 2,4—4,1 | 40,7-51,7 | 40,7-44,8 | 40-80 |
| Politetrafluoretileno, P I FE | 2,14-2,20 | 0,40-0,55 | 20,7-34,5 | 13,8-15,2 | 200-400 |
| Polipropileno, PP | 0,90-0,91 | 1,14-1,55 | 31^11,4 | 31,0-37,2 | 100-600 |
| Poliestireno, PS | 1,04-1,05 | 2,28-3,28 | 35,9-51,7 | 25,0-69,0 | !,2-2,5 |
| Poli(metacrilato de metilo), PMMA | 1,17-1,20 | 2,24-3,24 | 48,3-72,4 | 53,8-73,1 | 2,0-5,5 |
| Fenol-fonnaldehído, FF | 1,24-1,32 | 2,76-4,83 | 34,5-62,1 | — | !,5-2,0 |
| Nylon 6,6, PA | 1,13-1,15 | 1,58-3,80 | 75,9-94,5 | 44,8-82,8 | 15-300 |
| Poliéster, PET | 1,29-1,40 | 2,8^, 1 | 48,3-72,4 | 59,3 | 30-300 |
| Policarbonato, PC | 1,20 | 2,38 | 62,8-72,4 | 62,1 | 110-150 |

Fuente: *Modern Plastics Encyclopedia '96.* Copyright 1995, The McGraw-Hill Companies. Reproducción autorizada.

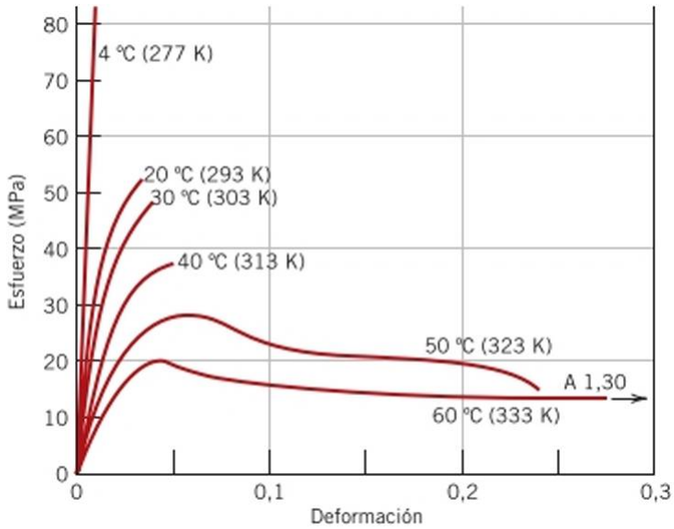



Figura 15.3 Influencia de la temperatura en las características esfuerzo-deformación del poli(metacrilato de metilo), PMMA. (De T. S. Carswell y II. K.Nason, "Effect of Environmental Conditions on the Mechanical Properties of Organic Plastic", *Symposium on Plastics,* American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1944. Copyright, ASTM, 1916 Race Street, Philadelphia. PA 19103. Reproducción autorizada).

Los polímeros son, en muchos aspectos, mecánicamente distintos de los metales (Figuras 1.5, 1.6 y 1.7). Así, por ejemplo, el módulo elástico de los polímeros de alta elasticidad es del orden de 7 MPa y el de los polímeros rígidos de 4 GPa, mientras que en los metales los valores del módulo elástico son mayores y el intervalo de variación está comprendido entre 48 y 410 GPa. La resistencia máxima a tracción de los polímeros es del orden de 100 MPa, mientras que en algunas aleaciones se alcanzan los 4100 MPa. La elongación plástica de los metales raramente es mayor del 100%, mientras que algunos polímeros de alta elasticidad pueden experimentar elongaciones superiores al 1000%.

Además, las características mecánicas de los polímeros son muy sensibles a las variaciones de temperatura, en condiciones ambientales. Al observar la curva tensión-deformación del poli(mctacrilato de metilo) (polimctilmctacrilato, PMMA, Plexiglás) a temperaturas comprendidas entre 4 °C y 60 °C (Figura 15.3), se aprecia que el incremento de temperatura produce (1) aumento del módulo elástico, (2) disminución de la resistencia a tracción y (3) una mejora de la ductilidad. El polímero es totalmente frágil a 4 °C mientras que a 50 °C y 60 °C experimenta una considerable deformación plástica.

La influencia de la velocidad de deformación puede ser determinante en el comportamiento mecánico. Generalmente la disminución de la velocidad de deformación tiene el mismo efecto que el aumento de la temperatura en la curva tensión-deformación: el material se ablanda y es más dúctil.

## 15.3 DEFORMACIÓN MACROSCÓPICA

Algunos aspectos de la deformación macroscópica de los polímeros semicristalinos merecen especial atención. En la Figura 15.4 se muestra la gráfica esfuerzo-deformación de un material scmicristalino, sin deformación previa, y el perfil de una probeta en diversas etapas del proceso de deformación. Los limites elásticos superior e inferior también son evidentes en la cuna, a los que sigue una etapa en la que la cuna continúa casi paralela al eje de abscisas. Cuando se alcanza el límite elástico superior, en la sección central de la probeta aparece una pequeña estricción, dentro de la cual las cadenas se orientan (los ejes de la cadena se alinean paralelamente a la dirección de alargamiento, condición esquematizada en la Figura I5.13¿/). Esto hace que la resistencia aumente !ocalmente y, por consiguiente, a partir de este punto hay una oposición a que la deformación continúe. Por tanto, la elongación de la probeta prosigue por propagación de la estricción a lo largo de la zona central. El fenómeno de orientación de las cadenas acompaña a la propagación de la estricción. Este comportamiento a tracción es comparable al de los metales dúctiles (Sección 8.4), los cuales forman una estricción y toda deformación posterior queda limitada dentro de la región de esta estricción.

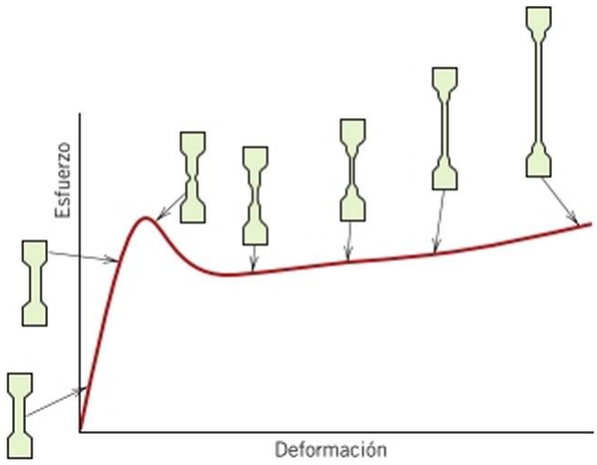



Figura 15.4 Curva esquemática esfuerzo-deformación de un polímero semicristalino. Se muestran los contornos de la probeta en varias etapas de deformación. (De Jerold M. Schultz, *Polymer Materials Science,* Copyright © 1974, p. 488. Reproducción autorizada por Prentice Hall, Ine, Englewood Cliffs, NJ).

*Autoevaluación 15.1* En los polímeros scmicristalinos, al citar la ductilidad como porcentaje de elongación, no es necesario especificar la longitud de la probeta, como en los metales. ¿Por qué?

(Respuesta en www.reverte.com microsites callistcr2c).

## 15.4 DEFORMACIÓN VISCOELÁSTICA

Un polímero amorfo se comporta como un vidrio a baja temperatura, como un sólido gomoclástico a temperaturas intermedias (por encima de la temperatura de transición vitrea, Sección 15.12) y como un liquido viscoso a temperaturas elevadas. Frente a deformaciones relativamente pequeñas, el comportamiento mecánico a bajas temperaturas es elástico y cumple la ley de Hooke: a = Ec A temperaturas muy elevadas prevalece el comportamiento viscoso o fluido. A temperaturas intermedias se comporta como un sólido gomoclástico, que tiene características mecánicas intermedias entre estos dos extremos; viscoelasticidad esta condición se denomina viscoelasticidad.

La deformación elástica es instantánea, lo que significa que toda la deformación ocurre mientras el esfuerzo se aplica o se retira (la deformación es independiente del tiempo). Además, al dejar de aplicar el esfuerzo, la deformación se recupera totalmente y la probeta adquiere las dimensiones originales. Este comportamiento se representa en la Figura 15.5Z) como la deformación frente al tiempo correspondiente a la curva carga instantánea-tiempo, mostrada en la Figura 15.5a.

Por el contrario, si el comportamiento es totalmente viscoso, la deformación no es instantánea. Es decir, la deformación, como respuesta a un esfuerzo aplicado, depende del tiempo. Además, esta deformación no es totalmente reversible y no se recupera completamente después de eliminar el esfuerzo. Este fenómeno se ilustra en la Figura 15.5¿/.

En un comportamiento viscoelástico intermedio, la aplicación de un esfuerzo (Figura 15.5a) origina una deformación instantánea seguida de una deformación viscosa dependiente del tiempo, en un modo anelástico (Sección 8.3). Este comportamiento se muestra en la Figura 16.5c.

Un ejemplo de comportamiento viscoelástico se da en el polímero de silicona, conocido como “Silly Putty” (“blandiblub”, “masilla-tonta”). Cuando esta masilla se modela en forma de bola y se deja caer sobre una superficie horizontal, rebota elásticamente (la velocidad de deformación durante el rebote es muy rápida). Por otro lado, si la masilla se estira gradualmente con fuerza creciente, el material se alarga o fluye como un líquido muy viscoso. Para este y otros materiales viscoclásticos, la velocidad de deformación determina si la deformación es clástica o viscosa.

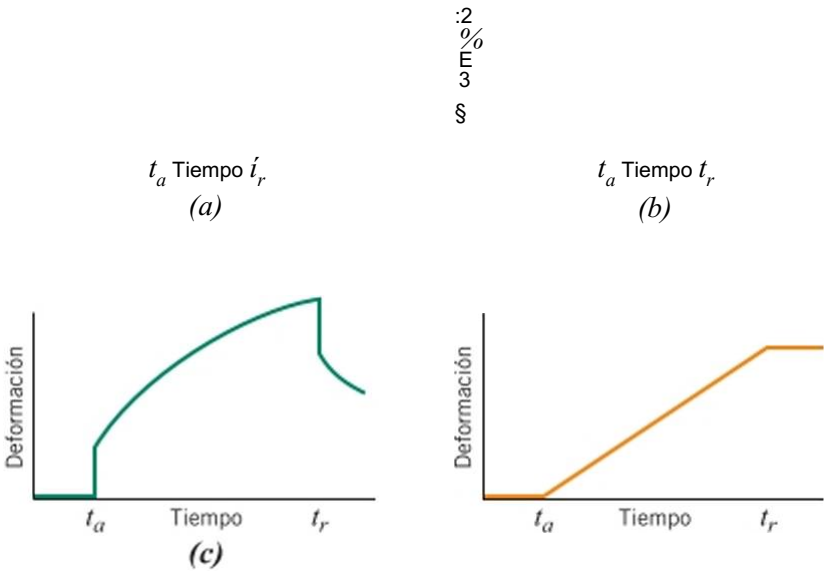



Figura 15.5 *(a)* Carga frente a tiempo, donde la carga se aplica instantáneamente en $t_a$ (tiempo de aplicación) y se elimina en $t_r$. (tiempo de recuperación). En el ciclo carga-tiempo (a), la respuesta deformación-tiempo, el comportamiento puede ser totalmente elástico (/)), viscoelástico (c) y viscoso *(d).*

## Módulo de relajación viscoelástico

El comportamiento viscoelástico de materiales poliméricos depende del tiempo y de la temperatura. Para medir y cuantificar este comportamiento se utilizan varias técnicas experimentales. La medida de la *tensión de relajación* es una posibilidad. Este ensayo consiste en deformar rápida y levemente una probeta hasta un nivel predeterminado y relativamente bajo. El esfuerzo necesario para mantener esta deformación se mide en función del tiempo y a temperatura constante. El esfuerzo decrece con el tiempo debido al fenómeno de relajación molecular que se produce dentro del polímero. El módulo de relajación que es un módulo clástico dependiente del tiempo para polímeros viscoclásticos, se define como

módulo de relajación

Módulo de relajación: relación entre el esfuerzo dependiente del tiempo a un valor constante de la deformación.

$$E_r(t) = \frac{<j(Z)}{^{c}o} \qquad (15.1)$$

donde <r(z) es el esfuerzo medido que depende del tiempo y ¿$_0$ es el nivel de deformación, que permanece constante.

Para caracterizar completamente el comportamiento viscoelástico de un polímero se deben determinar los esfuerzos de relajación en un intervalo de temperaturas, puesto que la magnitud del módulo de relajación depende de la temperatura. La Figura 15.6 muestra la representación gráfica del logaritmo del módulo de relajación, E,.(/), frente al logaritmo del tiempo para un polímero que presenta comportamiento viscoelástico; también se han incluido varias curvas generadas a varias temperaturas. De esta figura hay que destacar (1) la disminución de E,.(Z) con el tiempo (decrecimiento del esfuerzo, Ecuación 15.1) y (2) el desplazamiento de las gráficas a valores inferiores de E/z) al aumentar la temperatura.

Para representar la influencia de la temperatura, se toman datos puntuales, a un tiempo determinado, del gráfico de log E,.(Z) frente a log *t* (por ejemplo, para Z! en la Figura 15.6) y luego se traza la gráfica de log E,.(Z!) frente a la temperatura. La Figura 15.7 muestra la gráfica correspondiente al poliestireno amorfo (atáctico). El valor de z se ha tomado arbitrariamente como 10 s después de aplicar la carga. En la gráfica se distinguen varias regiones. A bajas temperaturas, en la región vitrea, el material es rígido y frágil y el valor de E,.(10) es el del módulo elástico, que al inicio es prácticamente independiente de la temperatura. En este intervalo de temperaturas, el comportamiento deformación-tiempo es el que se muestra en la Figura 15.5/). A nivel molecular, a estas temperaturas las largas cadenas moleculares están “congeladas”

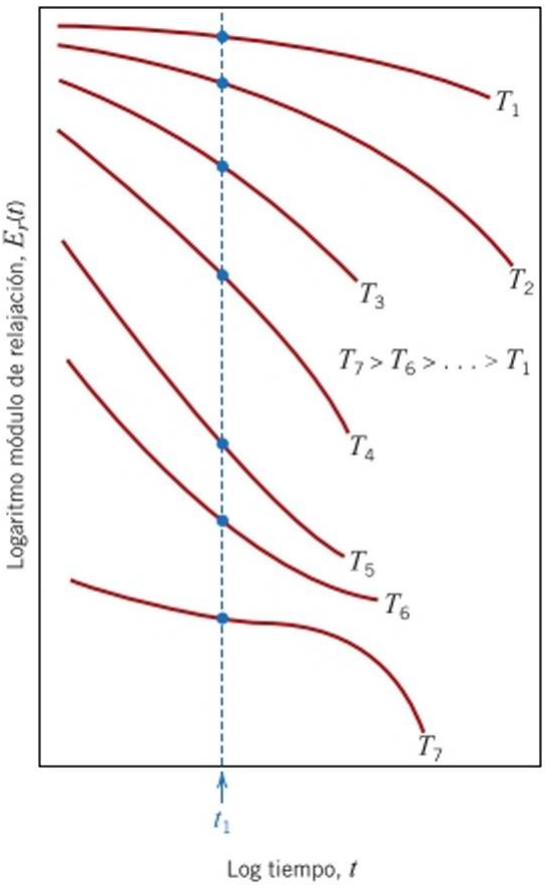



Figura 15.6 Representación esquemática del logaritmo del módulo de relajación frente al logaritmo del tiempo para un polímero viscoelástico. Las curvas isotérmicas corresponden a temperaturas comprendidas entre T! y $T_7$. El módulo de relajación depende de la temperatura y se ha representado como log £r(í!) frente a la temperatura.

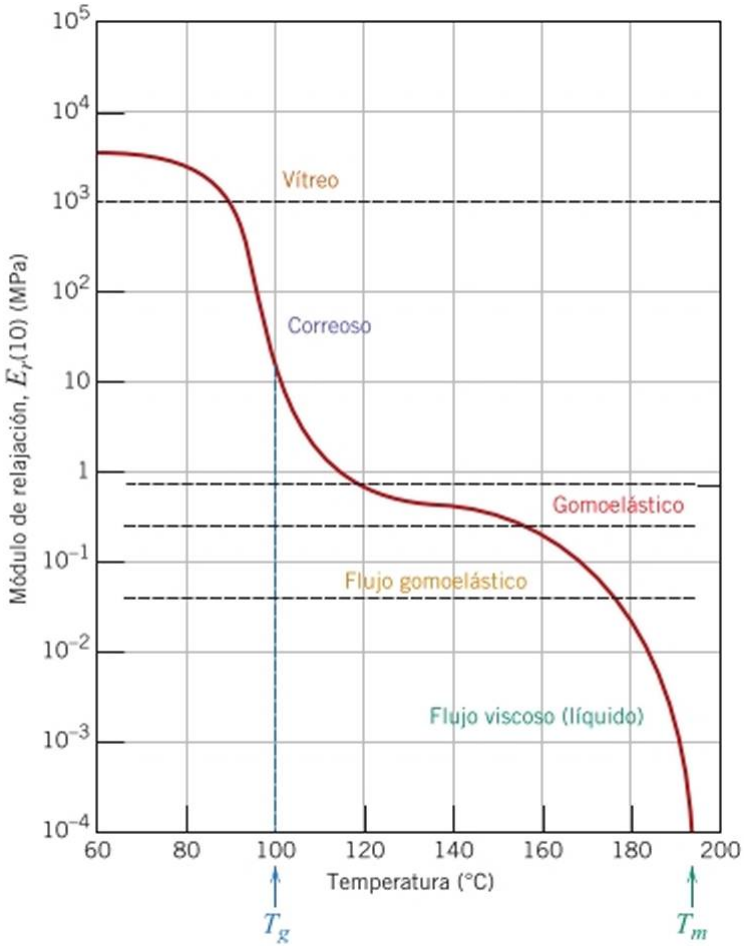



Figura 15.7 Logaritmo del módulo de relajación frente a la temperatura para el poliestireno amorfo, mostrando los cinco diferentes tipos de comportamiento viscoelástico. (De A. V. Tobolsky, *Properties and Structures of Polymers*. Copyright © 1960 por John Wiley & Sons, New York. Reproducción autorizada por John Wiley & Sons, Inc.).

Al aumentar la temperatura, £,.(10) cae bruscamente un factor de $10^3$ en un intervalo de 20 °C. Esta zona se denomina a veces región de *reblandecimiento* o *región de transición vitrea* y la temperatura de transición vitrea *(T^* Sección 15.13) se encuentra cerca del límite superior de temperatura de esta región. Para el poliestireno (Figura 15.7), £100 = ″ °C. Dentro de esta región de temperatura, una probeta polimérica tiene un comportamiento correoso: la deformación depende del tiempo y no se recupera totalmente al dejar de aplicar el esfuerzo, características descritas en la Figura 15.5c-.

Dentro de la región de temperaturas de la zona horizontal de comportamiento gomoclástico (Figura 15.7), el material se deforma como el caucho: los componentes elástico y viscoso están presentes y la deformación se produce con facilidad porque el módulo de relajación es relativamente bajo.

Al final, las dos regiones de elevada temperatura son la de flujo gomoelástico y la de flujo viscoso. Calentando a estas temperaturas, el material experimenta una transformación gradual desde el estado sólido elástico blando a un estado fluido viscoso. Dentro de esta región de fluido viscoso, el módulo disminuye drásticamente al aumentar la temperatura y, de nuevo, la cuna deformación-tiempo es la representada en la Figura 15.5c/. Desde el punto de vista molecular, la movilidad de las cadenas se intensifica y los segmentos de cadenas experimentan movimientos de vibración y de rotación completamente indepen-

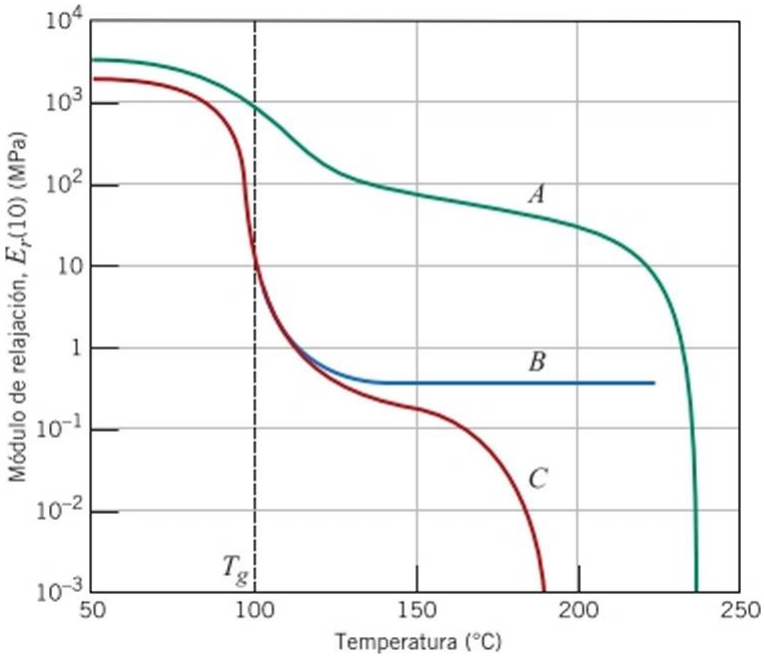



Figura 15.8 Logaritmo del módulo de relajación frente a la temperatura para el poliestireno isotáctico cristalino (curva 4), atáctico ligeramente entrecruzado (curva *B)* y amorfo (curva C). (De A. V. Tobolsky, *Properties and Structures of Polymers.* Copyright © 1960 por John Wiley & Sons, New York. Reproducción autorizada por John Wiley & Sons, Inc.).

dientes unos de otros. A estas temperaturas, toda deformación es viscosa y esencialmente no aparece comportamiento elástico.

Normalmente la cuna de la deformación de un polímero viscoso se especifica en función de la viscosidad, que es una medida de la resistencia del material a fluir cuando se aplican fuerzas de cizalla. La viscosidad de los vidrios inorgánicos se discute en la Sección 14.8.

La velocidad de aplicación del esfuerzo también influye en las características viscoelásticas. El incremento de la velocidad de aplicación del esfuerzo ejerce el mismo efecto que la disminución de la temperatura.

En la Figura 15.8 se ha representado la curva log £7$_r$( 10) frente a la temperatura para diversas configuraciones moleculares del poliestireno. La gráfica para el material amorfo (curva C) es la misma que en la Figura 15.7. Para el poliestireno atáctico con ligero entrecruzamiento (curva *B),* la región clástica se corresponde con una línea horizontal que se extiende a lo largo de la temperatura de descomposición del polímero (este material no funde). Aumentando el entrecruzamiento el valor de £/10) también aumenta. Las gomas y los materiales elastoméricos tienen este tipo de comportamiento y se suelen utilizar a temperaturas comprendidas dentro del tramo horizontal.

La Figura 15.8 también muestra la dependencia de la temperatura del poliestireno isotáctico casi totalmente cristalino (cun a /1). La disminución de *Ef* 10) en es mucho menos pronunciada que para los otros tipos de poliestireno y el módulo de relajación se mantiene en valores relativamente elevados al aumentar la temperatura hasta aproximarse a la temperatura de fusión. De la Figura 15.8 se deduce que la temperatura de fusión del poliestireno isotáctico es de unos 240 °C.

## Fluencia viscoelástica

Muchos materiales poliméricos experimentan una deformación que depende del tiempo bajo la acción de un esfuerzo constante. Esta deformación se denomina *fluencia viscoelástica.* Este tipo de deformación puede ser significativa a temperatura ambiente y para esfuerzos inferiores al limite elástico del material. Por ejemplo, los neumáticos de automóviles pueden manchar el suelo debido al contacto cuando el automóvil está aparcado durante mucho tiempo. El ensayo de fluencia de los polímeros se realiza de la misma manera que para los metales (Capítulo 10); normalmente se aplica instantáneamente un esfuerzo de tracción que se mantiene constante mientras se determina la deformación en función del

tiempo. Además, el ensayo se realiza en condiciones isotérmicas. Los resultados de fluencia se representan como el *módulo de fluencia* que depende del tiempo y se define según[2]

$$E_c(t) = \frac{\sigma_0}{\varepsilon(t)} \quad (15.2)$$

donde $\sigma_0$ es el esfuerzo constante aplicado y $\varepsilon(t)$ es la deformación que depende del tiempo. El módulo de fluencia también es sensible a la temperatura y disminuye al aumentar la temperatura.

Respecto a la influencia de la estructura molecular en las características de la fluencia, por regla general la susceptibilidad a la fluencia disminuye [es decir $E_c(t)$ aumenta] al aumentar el grado de cristalinidad.

*Autoevaluación 15.2* Un poliestireno amorfo que se deforma a 120 °C, ¿cuál de los comportamientos que se muestran en la figura 15.5 tendrá?

(Respuesta en www.reverte.com/microsites/callister2e).

## 15.5 FRACTURA DE POLÍMEROS

La resistencia a la rotura del material polimérico es relativamente menor que la de los metales y cerámicos. Por regla general, los polímeros termocstablcs presentan fractura frágil. La formación de grietas en la región donde se localizan las tensiones (p. ej., estrías, fisuras y cortes) está asociada con el proceso de rotura. Como en el caso de los metales (Sección 10.5), el esfuerzo se amplifica en el fondo de las grietas, lo que conduce a su propagación y a la rotura. Los enlaces covalcntcs de las estructuras entrecruzadas y retieuladas se deshacen durante la rotura.

Los polímeros termoplásticos presentan fractura dúctil y frágil y muchos experimentan transición dúctil-frágil. Los factores que favorecen la fractura frágil son la baja temperatura, el incremento de la velocidad de deformación, la presencia de entallas, la delgadez de la probeta y las modificaciones de la estructura polimérica, que eleva la temperatura de transición vitrea ($T_g$) (Sección 15.14). Los termoplásticos vitreos son frágiles por debajo de la temperatura de transición vitrea; sin embargo, al aumentar la temperatura se convierten en dúctiles al aproximarse a su temperatura de transición y presentan comportamiento plástico antes de romper. En la Figura 15.3 se muestra el comportamiento esfuerzo-deformación del poli(mctacrilato de metilo), PMMA. Este polímero es completamente frágil a 4 °C, mientras que a 60 °C es extremadamente dúctil.

Un fenómeno asociado a la fractura de algunos polímeros termoplásticos vitreos es la *microfisuración.* Las microfisuras constituyen una región de deformación plástica muy localizada, que conduce a la formación de microporos interconectados (Figura 15.9a). Los puentes fíbri lares entre los microporos se forman donde las cadenas moleculares están orientadas (Figura 15.1 3í/). Si la carga de tracción aplicada es suficiente, estos puentes se alargan y se rompen, originando el crecimiento y la coalescencia de microporos. Como se muestra en la Figura 1*5.9b,* la coalescencia de los microporos induce la formación de grietas. La microfísura se diferencia de la grieta porque puede soportar una carga a través de su cara. Además, este proceso de crecimiento de la microfísura, previo a la rotura, ab-

[2]En este contexto, a veces se utiliza el término *conformidad de fluencia (creep compliance), $J_c(f)$,* que es el recíproco del módulo de fluencia.

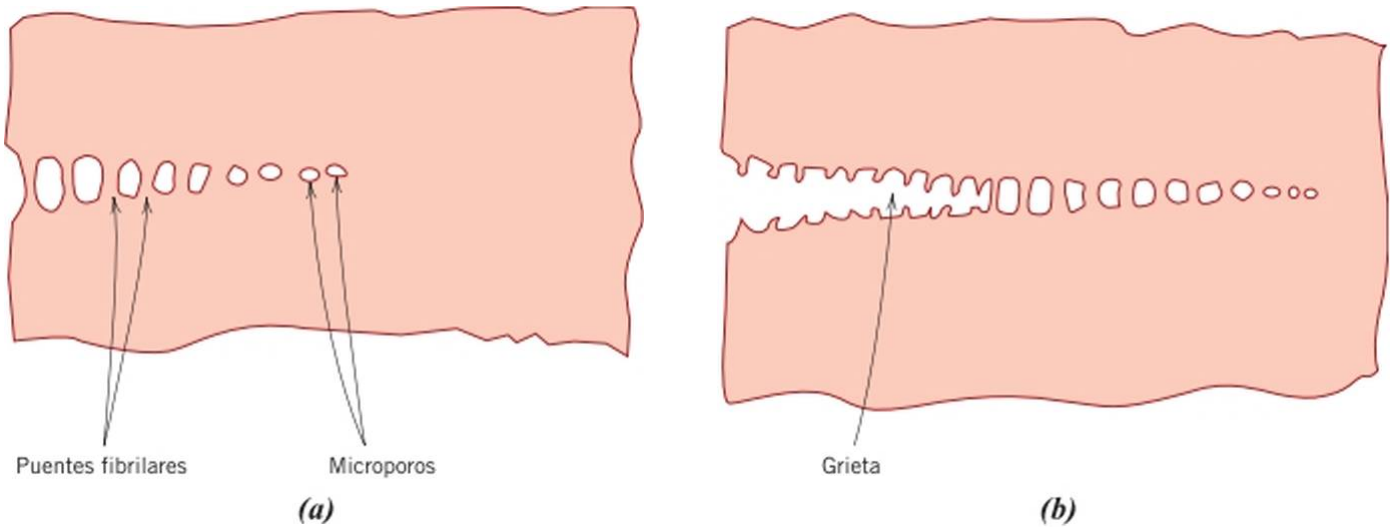



Figura 15.9 Dibujos esquemáticos de (a) microfisuración mostrando microporos y puentes fibrilares y *(b)* microfisura *(craze)* transformada en grieta. (De J. W. S. Hearle, Polymers and Their Properties, Vol.l, Fundamentals of Structure and Mechanics, Ellis Norwood, Ltd., Chichester, West Sussex, England, 1982).

sorbe energía de fractura y efectivamente aumenta la resistencia a la rotura. Los polímeros vitreos tienen baja resistencia a la rotura porque las grietas se propagan con poca formación de microfísuras. Las microfísuras constituyen una región tensionada asociada a entallas, grietas, partículas de impurezas y heterogeneidades moleculares. Además esta región se propaga perpendicularmente al eje del esfuerzo de tracción. El espesor de una microfisura suele ser de unos 5 um o menos. La Figura 15.10 reproduce una microfisura.

Los principios de la mecánica de la rotura desarrollados en la Sección 10.5 se aplican a polímeros frágiles y semifrágiles. La susceptibilidad de estos materiales a la rotura se puede expresar en términos de la tenacidad de fractura. La magnitud de $K_{lc}$ depende de las características del polímero (peso molecular, porcentaje de cristalinidad, etc.), así como de la temperatura, de la velocidad de deformación y del ambiente. Las Tablas 10.1 y 10.2 del Apéndice B, incluyen valores representativos de $K_k$. de varios polímeros.

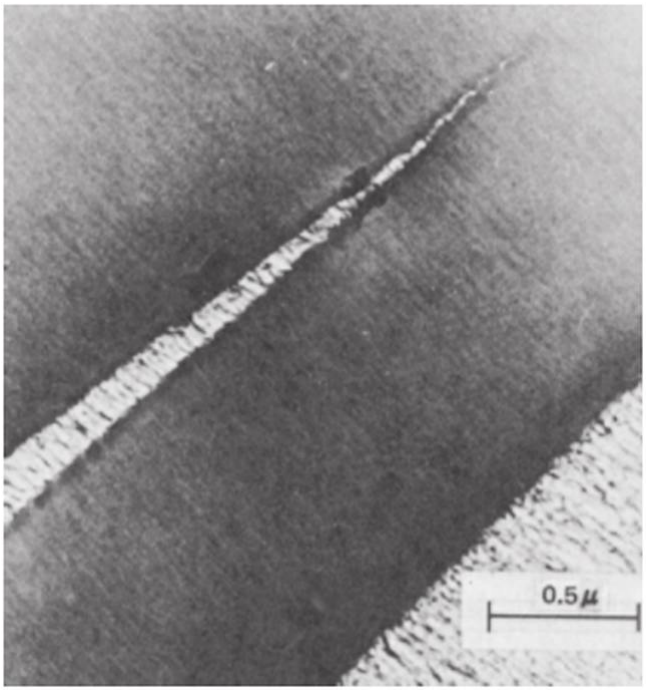



Figura 15.10 Fotomicrografía de una microfisura *(craze)* en óxido de polifenileno. (De R. P. Kambour y R. E. Robertson, "The Mechanical Properties of Plastics", in *Polymer Science, a Materials Science Handbook,* A. D. Jenkins, Editor. Reproducción autorizada por Elsevier Science Publishers).

# 15.6 CARACTERÍSTICAS MECÁNICAS

## Resistencia al impacto

En algunas aplicaciones de los polímeros es de gran interés conocer el grado de resistencia al impacto de probetas entalladas del material. Estos valores se obtienen mediante ensayos Izod o Charpy (Sección 10.6). Como los metales, cuando se someten al impacto de una carga, los polímeros presentan rotura dúctil o frágil, dependiendo de la temperatura, del tamaño de la probeta, de la velocidad de deformación y del modo de aplicar la carga, como se ha discutido en la sección anterior. Tanto los polímeros semicristalinos como los amorfos son frágiles a baja temperatura y tienen relativamente poca resistencia al impacto. Sin embargo, experimentan transición dúctil-frágil en un estrecho intervalo de temperaturas, similar al que se muestra para el acero en la Figura 10.13. Desde luego, la resistencia al impacto decrece gradualmente a altas temperaturas, cuando el polímero empieza a reblandecerse. Habitualmente, las dos características más solicitadas, relacionadas con el impacto, son: elevada resistencia al impacto a temperatura ambiente y temperatura de transición frágil-dúctil a temperatura inferior a la ambiental.

## Fatiga

Los polímeros pueden experimentar fallos por fatiga si son sometidos a cargas cíclicas. Del mismo modo que en los metales, la fatiga se produce a esfuerzos relativamente pequeños, comparados con el limite elástico. Los ensayos de fatiga de los polímeros no duran tanto como en los metales; sin embargo, la representación gráfica de estos resultados para ambos materiales tiene forma parecida. La Figura 15.11 muestra los resultados de los ensayos de fatiga de varios polímeros comunes: esfuerzo frente al número de ciclos a la rotura (en escala logarítmica). Algunos polímeros presentan límite de fatiga (es decir, un nivel de esfuerzo por debajo del cual la tensión necesaria para que se produzca el fallo es independiente del número de ciclos). Otros polímeros no parece que tengan tal límite. Como era de esperar, tanto la resistencia a la fatiga como el límite de fatiga de los polímeros son mucho menores que en metales.

El comportamiento a fatiga de los polímeros es mucho más sensible a la frecuencia de carga que el de los metales. Polímeros sometidos a ciclos de alta frecuencia y/o esfuerzos relativamente elevados pueden calentarse localmente y, por tanto, el fallo se debe más al ablandamiento del material que a la fatiga.

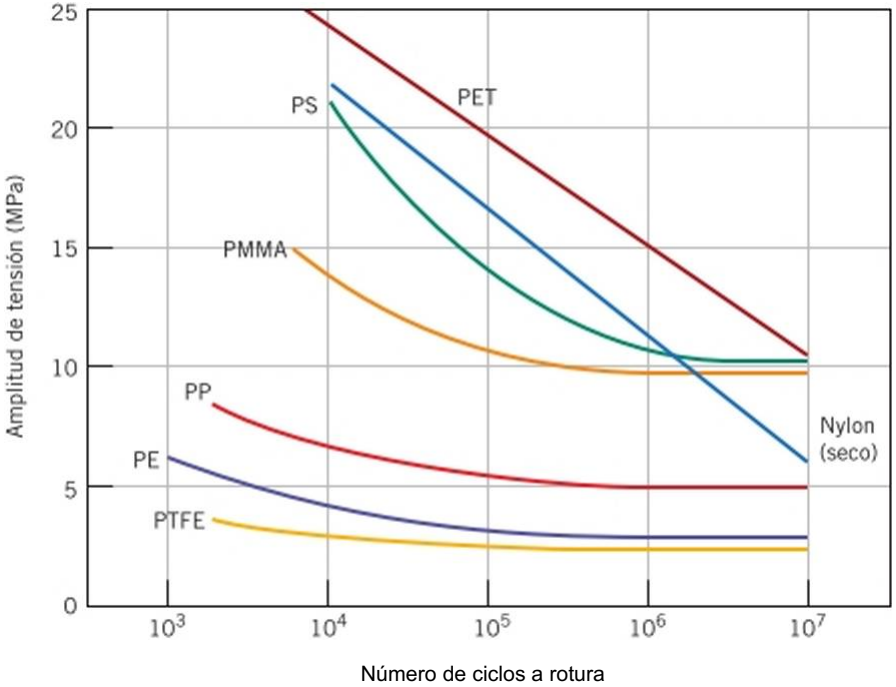



Figura 15.11 Curvas de fatiga (amplitud de tensión frente al número de ciclos a rotura) para poli(tereftalato de etileno) (PET), nylon, poliestireno (PS), poli(metacrilato de metilo) (PMMA), polipropileno (PP), policlorcno (PE) y politetrafluoretileno (PFTE). La frecuencia del ensayo fue de 30 Hz. (De M. N. Riddell, "A Guide to Better Testing of Plastics", *Plast. Eng.,* Vol. 30, N° 4, p. 78, 1974).

### Resistencia al desgarro y dureza

Otras propiedades mecánicas, que a veces condicionan las aplicaciones de los polímeros, son la resistencia al desgarro y la dureza. La resistencia al desgarro de algunos plásticos es de gran importancia, sobre todo en el caso de películas o láminas utilizadas para embalaje. La *resistencia al desgarro* es la energía requerida para retorcer una probeta de geometría normalizada. La magnitud de la resistencia al desgarro está relacionada con la resistencia a tracción.

Al igual que con los metales, la dureza representa la resistencia de un material al rayado, a la indentación, a la abrasión, etc. La mayoría de los ensayos de dureza se realizan mediante técnicas de penetración similares a las descritas para los metales en la Sección 8.5. El ensayo Rockwell se utiliza con frecuencia para polímeros.[3] Otras técnicas de indentación empleadas son los ensayos Durometer y Barcol.[4]

# Mecanismos de deformación y de endurecimiento para polímeros

Comprender el mecanismo de la deformación de los polímeros es de gran importancia para prever las características mecánicas de estos materiales. En este sentido, se describen dos modelos de deformación de polímeros: semicristalinos y elastómeros. Es preciso destacar la rigidez y resistencia de los materiales semicristalinos; los mecanismos de la deformación plástica se tratan en sucesivas secciones, mientras que los procedimientos para endurecer y fortalecer estos materiales se discuten en la Sección 15.8. Los elastómeros se utilizan por su gran elasticidad y por esto se estudian sus mecanismos de deformación.

## 15.7 DEFORMACIÓN DE POLÍMEROS SEMICRISTALINOS

Muchos polímeros semicristalinos en estado bruto tienen la estructura de esferulitas descrita en la Sección 5.11. Cada esferulita consta de numerosas !amelas formadas por cadenas plegadas, distribuidas radialmente desde el centro. Las !amelas están separadas por material amorfo (Figura 5.12) y están interconectadas mediante cadenas de unión que cruzan las regiones amorfas.

### Mecanismo de deformación elástica

La deformación elástica de los polímeros ocurre a niveles de esfuerzo relativamente bajos en la gráfica esfuerzo-deformación (Figura 15.1). Al iniciarse la deformación clástica de los polímeros semicristalinos, las cadenas moleculares de la región amorfa se alargan en la dirección del esfuerzo de tracción aplicado. Este proceso se representa esquemáticamente mediante dos láminas adyacentes de moléculas plegadas unidas por la región amorfa, como se indica en la Etapa 1 de la Figura 15.12. Si la deformación continúa, en la segunda etapa ocurren cambios en las regiones amorfa y cristalina: las cadenas de la zona amorfa se alinean y se alargan, mientras que los enlaces covalcntcs de las !amelas se ven sometidas a flexión y a tracción. Esto conduce a un leve incremento del espesor de la !amela, indicado como A/ en la Figura 15.12c.

[1]ASTM Standard D785, "Standard Testing Method for Rockwell Hardness of Plastics and Electrical Insulating Materials".
[4]ASTM Standard D2240, "Standard Test Method for Rubber Property—Durometer Hardness", y ASTM Standard D2583, "Standard Test Method for Indentation Hardness of Rigid Plastics by Means of a Barcol Impressor".

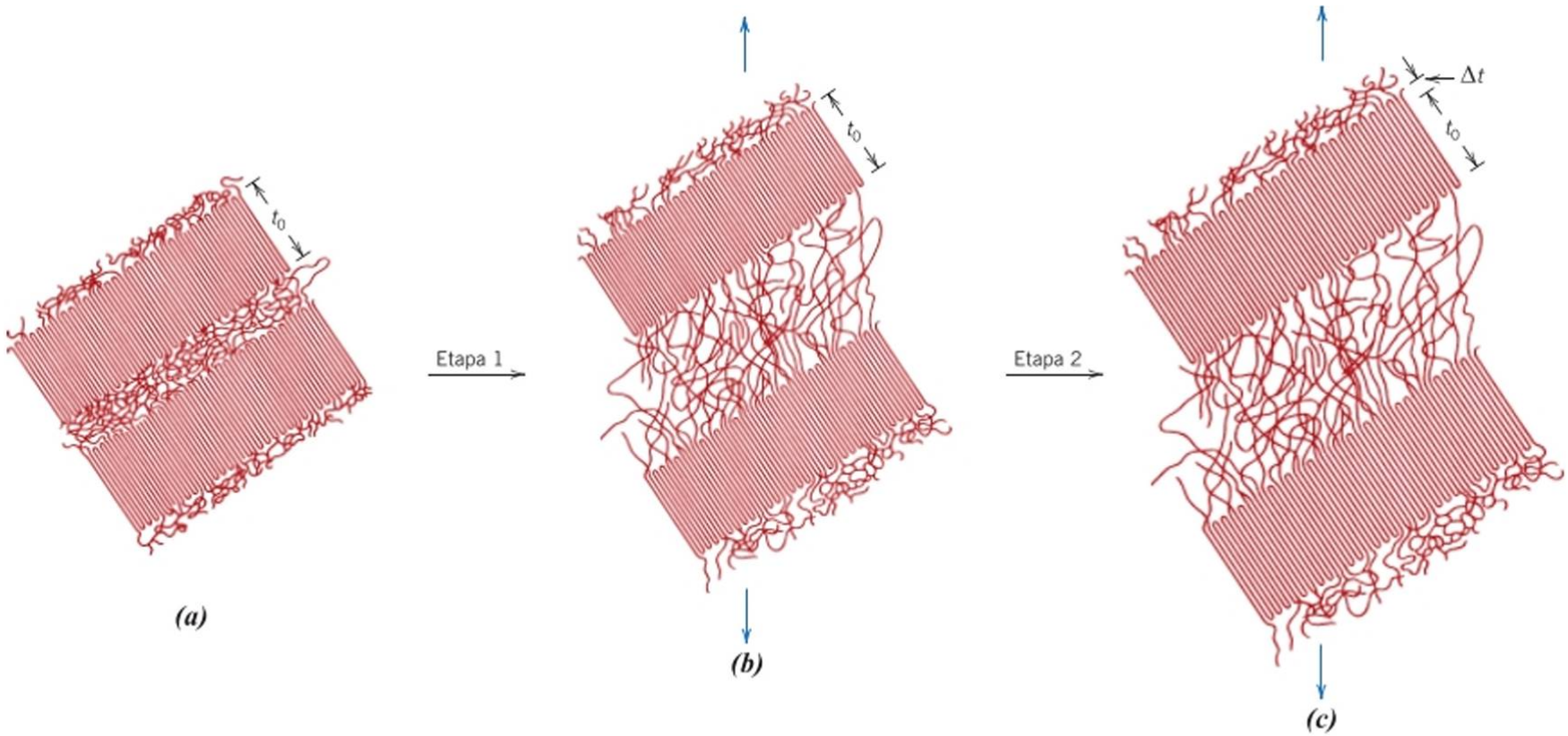



**Figura 15.12** Etapas en la deformación elástica de un polímero semicristalino. (*a*) Dos lamelas de cadenas plegadas contiguas y con material amorfo interlaminar antes de la deformación. (*b*) Alargamiento de las cadenas del material amorfo durante la primera etapa de la deformación. (*c*) Incremento (reversible) del espesor de las lamelas, debido a flexiones y tracciones en las regiones cristalinas de las cadenas. (De SCHULTZ, *POLYMER MATERIALS SCIENCE,* 1ª Edición, © 1974. Reproducción autorizada por Pearson Education, Inc., Upper Saddle River Inc., NJ.)

En la medida en que los polímeros semieristalinos están compuestos de regiones cristalinas y amorfas, se consideran materiales compuestos. Por lo tanto, el módulo elástico se puede tomar como combinación del módulo de las fases cristalina y amorfa.

### Mecanismo de deformación plástica

La transición de la deformación clástica a la deformación plástica ocurre en la Etapa 3 de la Figura 15.13. (La Figura 15.12c es idéntica a la Figura 15.13a). Durante la Etapa 3, las cadenas adyacentes de !amelas deslizan unas sobre otras (Figura 15.13/?); y el resultado es la inclinación de la parte cristalina, de modo que los pliegues de la cadena se alinean con el eje de tracción. Los enlaces secundarios o de Van der Waals tienden a impedir cualquier deslizamiento de la cadena.

Se separan segmentos de bloques cristalinos de !amelas en la Etapa 4 (Figura 15.13c); los segmentos están unidos entre sí por cadenas de enlace. En la etapa final, Etapa 5, los bloques y las cadenas de enlace se orientan en la dirección del eje de tracción (Figura 15.13cZ). Aplicando a los polímeros semieristalinos una deformación de tracción considerable, se geñera una estructura altamente orientada. Este proceso de orientación se denomina estirado, y normalmente se utiliza para mejorar las propiedades mecánicas de fibras y películas poliméricas (véase Sección 15.24).

estirado

Durante la deformación, las esferulitas cambian de forma a niveles bajos de deformación. Aplicado grandes deformaciones, la estructura de la esferulita se destruye. A un determinado nivel, el proceso representado en la Figura 15.13 es reversible. Es decir, si la deformación termina en una etapa arbitraria y la muestra se calienta a temperatura próxima a su punto de fusión (recocido) el material recristaliza y vuelve a formar estructura de esferulita. Además, la muestra tiende a adquirir las dimensiones anteriores a la deformación. La extensión de forma y la recuperación estructural, dependen de la temperatura de recocido y del grado de elongación.

## 15.8 FACTORES QUE INFLUYEN EN LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE POLÍMEROS SEMICRISTALINOS

Hay factores que influyen en las propiedades mecánicas de los polímeros. Así, por ejemplo, se ha discutido el efecto de la temperatura y de la velocidad de deformación en la cuna esfuerzo-deformación (Sección 15.2, Figura 15.3). Incrementando la temperatura o disminuyendo la velocidad de deformación se consigue disminuir el módulo elástico y la resistencia a tracción, aumentando la ductilidad.

Además, varios factores de estructura/procesos influyen en el comportamiento mecánico (p. ej., resistencia y módulo) de los materiales poliméricos. Cualquier restricción al proceso esquematizado en la Figura 15.13 incrementa la resistencia; a modo de ejemplo, si se aumenta considerablemente el entrelazamiento de las cadenas o el grado de enlace intermoleeular, se inhibe la movilidad de las cadenas. A pesar de que los enlace intermolecularcs secundarios (p. ej., de Van der Waals) son mucho más débiles que los covalcntes primarios, se producen considerables fuerzas intermoleculares al formarse gran número de enlaces de Van der Waals entre cadenas. Además, el módulo elástico se incrementa tanto por el aumento de la resistencia de enlaces secundarios como por la orientación de las cadenas. Es decir, polímeros con grupos polares tendrán enlaces secundarios fuertes y elevados módulos clásticos. Seguidamente se discuten cómo factores estructurales y de proceso (peso molecular, grado de cristalinidad, predeformación-estirado y tratamiento térmico) afectan al comportamiento mecánico de los polímeros.

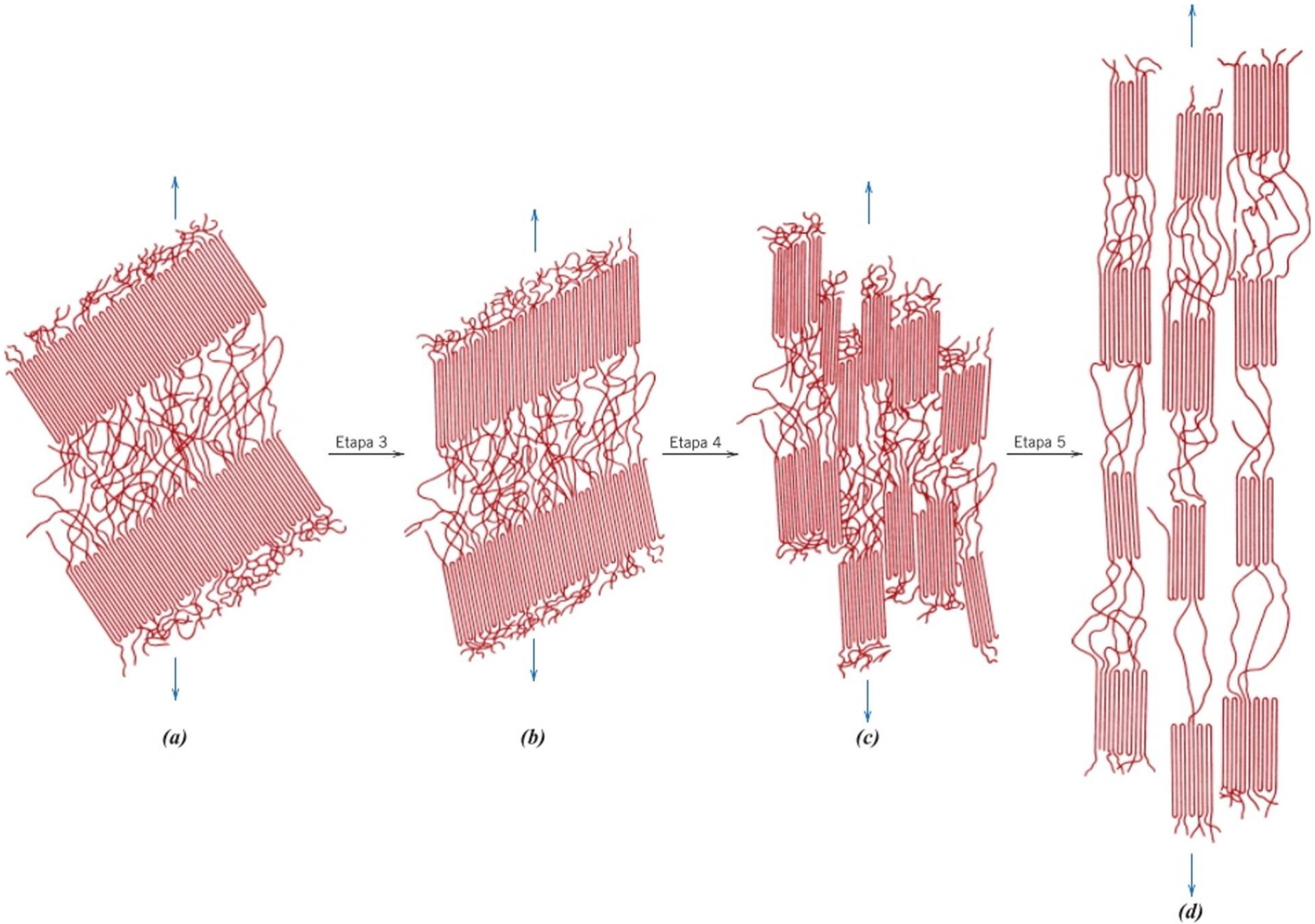



**Figura 15.13** Etapas en la deformación plástica de un polímero semicristalino. (*a*) Dos lamelas de cadenas plegadas contiguas y con material amorfo interlaminar después de la deformación elástica (también mostrado en la Figura 15.12*c*). (*b*) Alargamiento de las cadenas del material amorfo. (*c*) Inclinación de las lamelas (*d*) Separación de segmentos de los bloques cristalinos. (De SCHULTZ, *POLYMER MATERIALS SCIENCE,* 1ª Edición, © 1974. Reproducción autorizada por Pearson Education, Inc., Upper Saddle River Inc., NJ.)

## Peso molecular

El módulo elástico no se ve directamente afectado por el peso molecular. No obstante, en muchos polímeros se observa que la resistencia a tracción aumenta con el peso molecular. La resistencia a tracción *RM* es una función del peso molecular medio numérico,

En algunos polímeros, la resistencia a tracción depende del peso molecular medio numérico

$$RM = RM_X - \frac{A}{M_n} \tag{15.3}$$

donde $RM_r$ es la resistencia a tracción de un polímero con peso atómico infinito y $A$ es una constante. Este comportamiento se explica por el aumento del enredo de las cadenas con el aumento de $M_n$.

## Grado de cristalinidad

El grado de cristalinidad de un determinado polímero influye decisivamente en sus propiedades mecánicas, ya que repercute en la cantidad de enlaces secundarios intermoleeulares presentes. En las regiones cristalinas, donde las cadenas moleculares están empaquetadas y dispuestas ordenada y paralelamente, suele haber enlaces secundarios entre segmentos de cadenas adyacentes. Estos enlaces secundarios son mucho menos frecuentes en regiones amorfas, donde las cadenas están desalineadas. En consecuencia, el módulo clástico de un polímero scmicristalino aumenta considerablemente con el grado de cristalinidad. Por ejemplo, para el polictilcno, este módulo se incrementa en un orden de magnitud si el grado de cristalinidad aumenta de 0,3 a 0,6.

Además, el aumento de la cristalinidad de un polímero generalmente eleva su resistencia, aunque el material se fragiliza. La influencia de la composición y de la estructura (ramificación, estercoisomería, etc.) en el grado de cristalinidad se comenta en el Capítulo 5.

En la Figura 15.14 se representa el comportamiento del polictilcno en función del porcentaje de cristalinidad y del peso molecular.

## Predeformación por estirado

Industrialmente, una técnica muy importante para modificar la resistencia mecánica y el límite clástico es la deformación permanente del polímero en tensión. Este proceso a veces se denomina *estirado* y corresponde a una estricción creciente, proceso ilustrado esquemáticamente en la Figura 15.4. En términos de modificación de propiedades, el estirado de los polímeros es análogo al endurecimiento por deformación de los metales. Es una importante técnica aplicada para aumentar la rigidez y la resistencia en la fabricación de fibras y láminas. Durante el estirado las cadenas moleculares deslizan entre sí y la estructura queda fuertemente orientada; las cadenas de los materiales semicristalinos adquieren conformaciones similares a las representadas esquemáticamente en la Figura 15.13/.

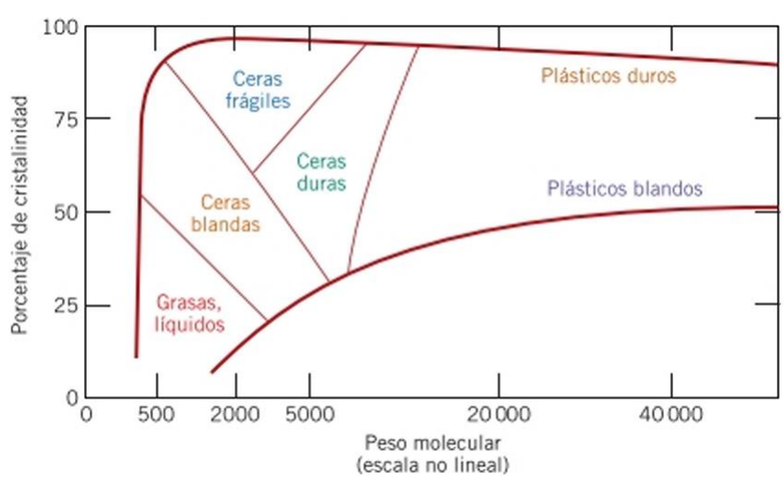



Figura 15.14 Influencia del grado de cristalinidad y del peso molecular en las características físicas del polietileno. (De R. B. Richards, "Polyethylene-Structure, Crystallinity and Properties",/. *Appl. Chem.,* 1, 370. 1951).

El grado de endurecimiento y rigidez depende del grado de deformación (o extensión) del material. Además, las propiedades de los polímeros estirados son altamente anisotrópicas. Para los materiales estirados en tensión uniaxial, el módulo de tracción y los valores de resistencia son significativamente mayores en la dirección de la deformación que en otras direcciones. El módulo clástico en la dirección de estirado puede ser mayor hasta, aproximadamente, un factor de tres con respecto al material no estirado. En un ángulo de 45° desde el eje de tracción, el módulo adopta un valor mínimo; tiene un valor del orden de una quinta parte del módulo del polímero sin estirar.

La resistencia a tracción paralela a la dirección de la orientación puede mejorarse en un factor de al menos dos a cinco con relación a la del material no orientado. Sin embargo, en la dirección perpendicular a la dirección de alineación, la resistencia a tracción se reduce del orden de un tercio a la mitad.

Para un polímero amorfo que se estira a una temperatura elevada, la estructura molecular orientada se conserva sólo cuando el material se enfría rápidamente hasta temperatura ambiente; este procedimiento aumenta los efectos de endurecimiento y rigidez descritos en el párrafo anterior. Sin embargo, si después de los estiramientos el polímero se lleva a la temperatura de estirado, las cadenas moleculares se relajan y adoptan conformaciones aleatorias características del estado predeformado y, como consecuencia, el estirado no tendrá ningún efecto en las características mecánicas del material.

### Tratamiento térmico

El tratamiento térmico (o recocido) de los polímeros semicristalinos puede conducir a un aumento en el porcentaje de cristalinidad y afecta al tamaño y a la perfección de las !amelas, así como a las características de las esferulitas. Para los materiales no deformados, que se someten a tratamientos térmicos a tiempo constante, el aumento de la temperatura de recocido conduce a lo siguiente: (1) un aumento en el módulo de tracción, (2) un aumento en el límite de fluencia y (3) una reducción en la ductilidad. Es preciso observar que estos efectos de recocido son opuestos a los observados típicamente para materiales metálicos (Sección 7.12), que presentarían debilitamiento, ablandamiento y una mayor ductilidad.

En algunas fibras poliméricas que han sido estiradas, la influencia de recocido en el módulo de tracción es contraria a la de los materiales no estirados; es decir, el módulo disminuye al aumentar la temperatura de recocido a causa de la pérdida de orientación de la cadena y de la cristalinidad inducida por deformación.

*Autoevaluación 15.3* Para el siguiente par de polímeros, si es posible: (1) indicar cuál tiene el módulo de tracción más elevado; (2) citar la razón (o razones) para su elección; y (3) si no es posible, indicar por qué.

- Poliestireno sindiotáctico con peso molecular medio numérico de 400000 g/mol
- Poliestireno isotáctico con peso molecular medio numérico de 650000 g/mol

*Autoevaluación 15.4* Para el siguiente par de polímeros, si es posible: (1) indicar si un polímero tiene una resistencia a tracción mayor que el otro; (2) citar la razón (o razones) para su elección; y (3) si no es posible, indicar por qué.

- Poliestireno sindiotáctico con peso molecular medio numérico de 600000 g/mol
- Poliestireno isotáctico con peso molecular medio numérico de 500000 g/mol

(Respuestas en www.rcvcrtc.com/micrositcs/callistcr2c).

## CONTENIDOS INNOVADORES

### *Película de polímero retráctil (shrink-wrap)*

Una interesante aplicación del tratamiento térmico en polímeros es la retractilidad empleada en el embalaje. El polímero retráctil es una película polimcrica, generalmente constituida por poli(cloruro de vinilo), polietileno o por una lámina multicapas de polietileno y polipropileno. Inicialmente se deforma plásticamente (estirado en frío) de un 20% a un 300% para generar una película precstirada (alineada). La película envuelve al objeto que se ha de empaquetar o sellar. Si se calienta a unos 100 °C a 150 °C, el material preestirado se encoge hasta recuperar entre un 80% a un 90% de su deformación inicial, lo que proporciona una película transparente de polímero fuertemente estirado y libre de arrugas. Gran número de productos de consumo (p. cj., CD) se empaquetan con retractilidad.

Arriba: Protección de una conexión eléctrica mediante retractilidad *(shring-wrap).* Centro y abajo: Al aplicar calor al tubo el diámetro se reduce y con esta contracción, el tubo de polímero estabiliza la conexión y proporciona aislamiento eléctrico. (Fotografía cortesía de Insulation Products Corporation).

## 15.9 DEFORMACIÓN DE ELASTÓMEROS

Una de las propiedades más fascinantes de los materiales elastoméricos es su elasticidad semejante a las gomas. Es decir, tienen la posibilidad de experimentar grandes deformaciones y de recuperar elásticamente su forma primitiva. Este comportamiento es el resultado del entrecruzamiento de cadenas en el polímero, que genera una fuerza de recuperación para que las cadenas vuelvan a su configuración no deformada. Probablemente este comportamiento se observó en primer lugar en los cauchos naturales; sin embargo, en las últimas décadas se han sintetizado un gran número de elastómeros con gran variedad de propiedades. La curva C de la Figura 15.1 reproduce el típico comportamiento esfuerzo-deformación de los elastómeros. El módulo elástico de estos materiales es muy pequeño y varía con la deformación, ya que la gráfica esfuerzo-deformación no es lineal.

En ausencia de esfuerzos, un elastòmero es amorfo y está compuesto de cadenas moleculares entrecruzadas, muy retorcidas, plegadas y enrolladas. La deformación elástica posterior a la aplicación de un esfuerzo de tracción se debe, simplemente, a que se deshace el retorcimiento, plegado y enrollamiento de las cadenas, con la consiguiente elongación de las cadenas en la dirección de la tensión aplicada. Este fenómeno está representado en la Figura 15.15. Después de eliminar el esfuerzo, las cadenas recuperan la configuración original y la pieza macroscópica vuelve a tener la forma primitiva.

La fuerza impulsora de la deformación elástica es un parámetro termodinàmico llamado *entropía,* que mide el grado de desorden del sistema. La entropía aumenta al aumentar el desorden. Al aplicar un esfuerzo a un elastòmero las cadenas se alargan y alinean: el sistema se ordena. Desde este estado, la entropía aumenta cuando las cadenas vuelven a su enmarañamiento original. Este efecto entròpico origina dos fenómenos. En primer lugar, al aplicar un esfuerzo al elastòmero, éste aumenta su temperatura; en segundo lugar, el módulo elástico aumenta al incrementar la temperatura, que es un comportamiento contrario al de otros materiales (Figura 8.8).

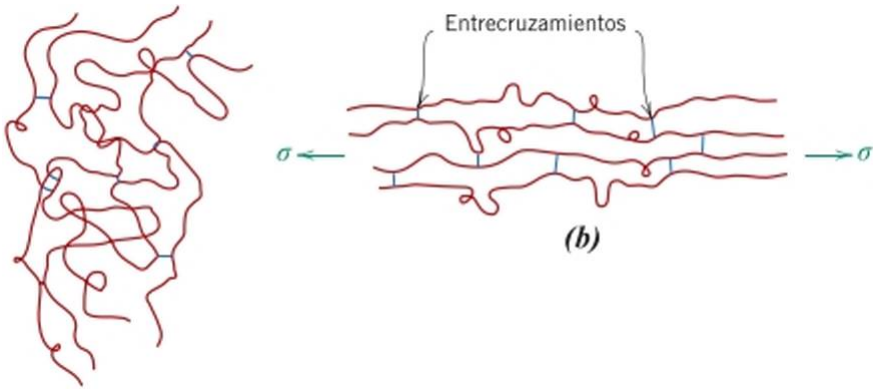


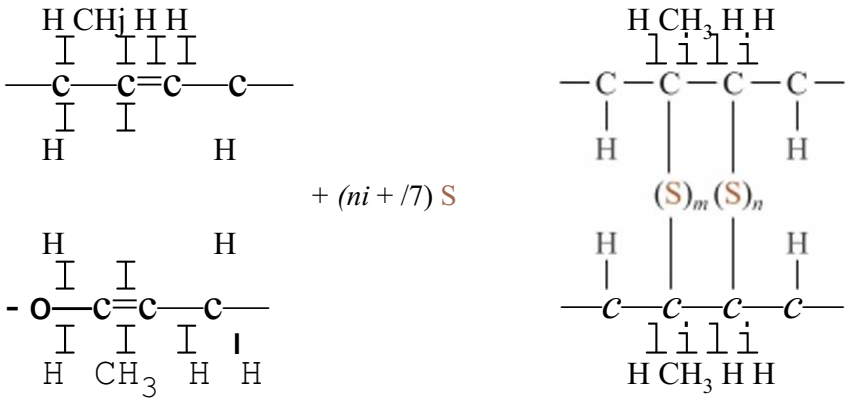

Figura 15.15 Representación esquemática de entrecruzamiento de cadenas moleculares en un polímero: (a) en ausencia de esfuerzo y *(b)* durante la deformación clástica como respuesta a un esfuerzo aplicado. (Adaptación de Z. D. Jastrzebski, *The Nature and Properties of Engineering Materials,* 3ª edición. Copyright © 1987 por John Wiley & Sons, New York. Reproducción autorizada por John Wiley & Sons, Inc.).

Un polímero se considera elastòmero si cumple los siguientes criterios: (1) No debe cristalizar con facilidad, pues los elastómeros son amorfos, con cadenas moleculares retorcidas y enrolladas en estado libre de tensiones. (2) Las rotaciones de los enlaces de las cadenas deben ser relativamente libres para facilitar la respuesta de las cadenas enrolladas al aplicar un esfuerzo. (3) Para que los elastómeros experimenten una deformación clástica relativamente grande, el inicio de la deformación plástica debe retrasarse. La restricción de la movilidad que origina el entrecruzamiento de las cadenas contribuye a que se cumpla este objetivo. El entrecruzamiento actúa impidiendo el deslizamiento de las cadenas unidas. La Figura 15.15 ilustra el significado del entrecruzamiento en los procesos de deformación. En la mayoría de los elastómeros el entrecruzamiento se realiza por un proceso denominado vulcanización. (4) Finalmente, los elastómeros deben estar por encima de la temperatura de transición vitrea (Sección 15.13). La menor temperatura en que persiste el comportamiento gomoelástico para muchos elastómeros corrientes está comprendida entre 50-- °C y “90 °C. Por debajo de la temperatura de transición vitrea, un elastòmero se fragiliza y su cuna tensión-deformación es parecida a la cuna *A* de la Figura 15.1.

## Vulcanización

vulcanización

El proceso de entrecruzamiento en los elastómeros se denomina vulcanización, y se consigue mediante una reacción química no reversible llevada a cabo a elevada temperatura. En la mayoría de las reacciones de vulcanización se añaden compuestos de azufre al elastòmero en caliente; las cadenas de átomos de azufre unen esqueletos de cadenas vecinas al formar enlaces entrecruzados, de acuerdo con la siguiente reacción:




(15.4)

que muestra dos entrecruzamientos mediante *ni* y *n* átomos de azufre. Las cadenas principales a entrecruzarse son de átomos de carbono que, antes de la vulcanización, tienen dobles enlaces y, después de la vulcanización, enlaces sencillos.

El caucho no vulcanizado, con muy pocos enlaces entrecruzados, es blando, pegajoso y poco resistente a la abrasión. La vulcanización mejora el módulo elástico, la resistencia a tracción y la resistencia a degradación por oxidación. La magnitud del módulo elástico es directamente proporcional a la densidad de entrecruzamiento.

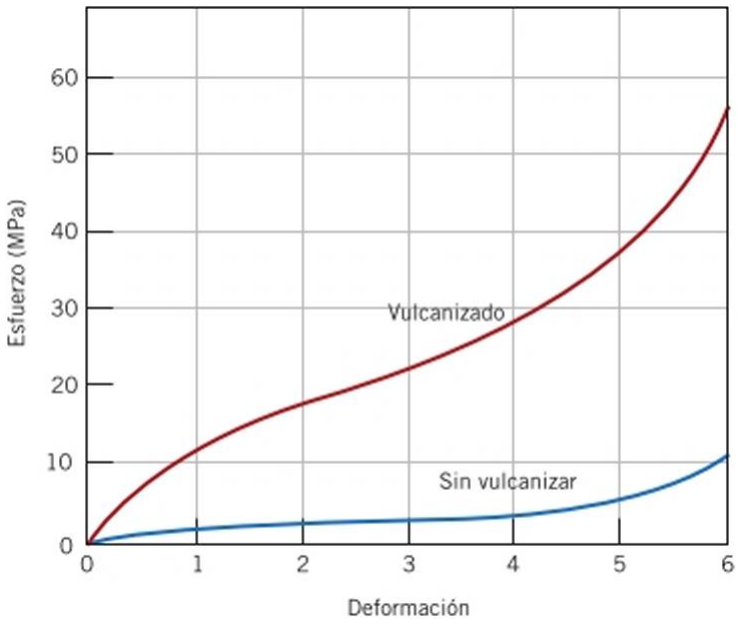



Figura 15.16 Curvas esfuerzo-deformación para el caucho natural, vulcanizado y sin vulcanizar, con una elongación de hasta 600%.

En la Figura 15.16 se muestran las curvas esfuerzo-deformación del caucho natural vulcanizado y sin vulcanizar. Para producir un caucho capaz de experimentar grandes deformaciones sin que se rompan los enlaces primarios de la cadena, debe haber relativamente pocos enlaces entrecruzados y deben estar muy separados. Los cauchos útiles resultan de mezclar 1 a 5 partes (en peso) de azufre a 100 partes de caucho. Aumentando el contenido en azufre se endurece el caucho y se reduce su elasticidad. Dado que los materiales elastoméricos tienen enlaces entrecruzados, son materiales tcrmocstablcs por naturaleza.

*Autoevaluación 15.5* Dibujar e identificar las curvas esfuerzo-deformación, en una misma gráfica, para el siguiente par de polímeros,

- Copolímcro aleatorio de poli(cstircno-butadicno) que tiene un peso molecular medio numérico de 100000 g/mol y el 10% de los sitios disponibles entrecruzados, ensayado a 20 °C.
- Copolimero aleatorio de poli(estireno-butadieno) que tiene un peso molecular medio numérico de 120000 g/mol y el 15% de los sitios disponibles entrecruzados, ensayado a 85 °C.

*Sugerencia'.* Los copolímeros de poli(estireno-butadieno) pueden presentar un comportamiento elastomérico.

*Autoevaluación 15.6* Explicar, en términos de estructura molecular, por qué el fenol-formaldehído (Baquelita) no será un elastòmero. (La estructura molecular de fenol-formaldehído está en la Tabla 5.3).

(Respuestas en wwvv.revertc.com/microsites caliistci2-c).

# Cristalización, fusión y transición vitrea en polímeros

Los tres fenómenos más importantes para el diseño y procesado de los materiales poliméricos son la cristalización, la fusión y la transición vitrea. La cristalización es el proceso que produce una fase sólida muy ordenada (cristalina) por enfriamiento del material fundido (líquido) con estructura molecular al azar. La transformación por fusión es un proceso re-

versible que se produce al calentar un polímero. El fenómeno de la transición vitrea sucede cuando polímeros amorfos, o no cristalinos, se enfrían desde el estado líquido-fundido y se forma un sólido rígido, que retiene la estructura desordenada característica del estado liquido. La cristalización, la fusión y la transición vitrea comportan modificaciones de las propiedades físicas y mecánicas. Además, las regiones cristalinas de los polímeros semicristalinos experimentan fusión (y recristalización), mientras que las zonas no cristalinas no funden, sino que presentan transición vitrea.

## 15.10 CRISTALIZACIÓN

Conocer el mecanismo y la cinética de cristalización de los polímeros es importante porque el grado de cristalinidad influye en las propiedades térmicas y mecánicas de estos materiales. La cristalización de un polímero fundido se produce mediante procesos de nucleación y crecimiento, como las transformaciones de fase de los metales (Sección 12.3). El subenfriamiento de los polímeros conduce a la formación de núcleos a partir de pequeñas regiones de moléculas enmarañadas y dispuestas al azar, que se convierten en ordenadas y alineadas según un modelo de láminas de cadenas plegadas (Figura 5.11). A temperaturas superiores a la temperatura de fusión, el núcleo es inestable porque las vibraciones térmicas de los átomos tienden a destruir la disposición molecular ordenada. En la cristalización, después de la nucleación y durante la etapa de crecimiento, los núcleos crecen por la continua adición de segmentos de cadenas ordenadas y alineadas; así, las láminas de cadenas plegadas mantienen el espesor y crecen lateralmente o, como sucede en las estructuras esferulíticas, crecen radialmente (Figura 5.12).

La evolución de la cristalización depende del tiempo, igual que otras transformaciones de estado sólido (Figura 12.10). Así, al representar la fracción transformada (p. ej., fracción cristalizada) frente al logaritmo del tiempo (a temperatura constante), resulta una curva sigmoidea. La gráfica de la Figura 15.17 representa la cristalización del polipropileno a tres temperaturas. Matemáticamente la fracción cristalizada $y$ es función del tiempo /, de acuerdo con la ecuación de Avrami (Ecuación 12.17),

$$y = 1 - \exp(-Á12.17) \qquad (-/″)$$

donde $k$ y $n$ son constantes que dependen del sistema de cristalización y son independientes del tiempo. Normalmente, la magnitud de la cristalización se mide por los cambios de volumen de la muestra porque hay diferencias entre el volumen de la fase líquida y el de

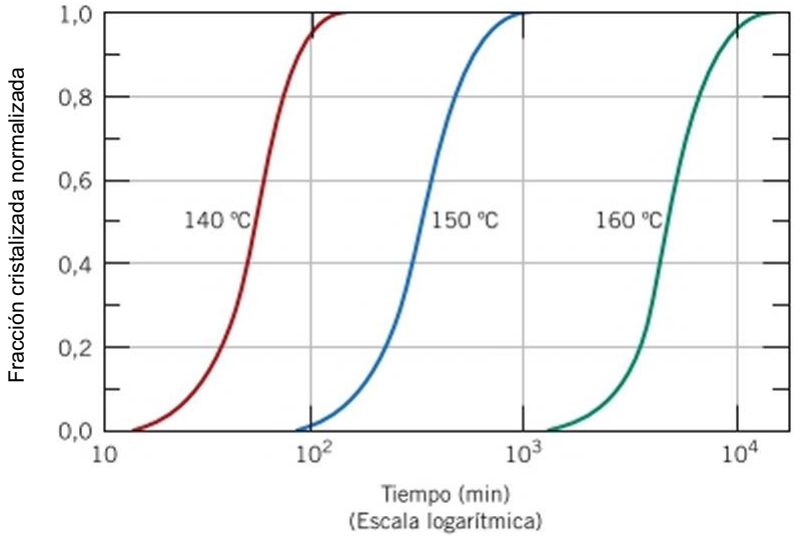



Figura 15.17 Gráficas de la fracción cristalizada normalizada frente al logaritmo del tiempo para el polipropileno a temperaturas constantes de 140 °C, 150 °C y 160 °C. (Adaptación de P. Parrini y G. Corrieri, "The Influence of Molecular Weight Distribution on the Primary Recrystallization Kinetics of Isotactic Polypropylene". *Die Makromolekulare Chemie,* 1963, Vol. 62, p. 89. Copyright Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Reproducción autorizada).

la cristalizada. La velocidad de cristalización se puede expresar igual que las transformaciones comentadas en la Sección 12.3 y de acuerdo con la Ecuación 12.18, es decir, como el recíproco del tiempo requerido para que recristalice el 50% del total. Esta velocidad depende de la temperatura de cristalización (Figura 15.17) y también del peso molecular del polímero. La velocidad decrece al aumentar el peso molecular.

El polipropileno (y cualquier otro polímero) no puede alcanzar el 100% de cristalinidad. Por lo tanto, en la Figura 15.17 la escala del eje vertical se denomina *fracción cristalizada normalizada.* Al mayor nivel de cristalización conseguido durante el ensayo se le da el valor LO, que, en realidad, no alcanza la condición de cristalización completa.

## 15.11 FUSIÓN

La fusión de un polímero cristalino representa la transformación de un material sólido, con una estructura ordenada de cadenas moleculares alineadas, en un líquido viscoso con una estructura al azar. Este fenómeno se produce por calentamiento, a la temperatura de fusión *Tf.* Hay algunos rasgos característicos de la fusión de los polímeros que la distinguen de la fusión de metales y cerámicos, y que son consecuencia de la morfología cristalina laminar y la estructura molecular de los polímeros. En primer lugar, la fusión de los polímeros tiene lugar a lo largo de un intervalo de temperaturas, como se verá con más detalle. En segundo lugar, el comportamiento durante la fusión depende del historial de la probeta, en particular de la temperatura de recristalización. A mayor espesor de las !amelas, mayor temperatura de fusión. Las impurezas del polímero y también los defectos en la estructura cristalina disminuyen la temperatura de fusión. Finalmente, la fusión aparente del material es una función de la velocidad de calentamiento: incrementando esta velocidad aumenta la temperatura de fusión.

temperatura de fusión

Los materiales poliméricos, según se indica en la Sección 15.8, son sensibles a los tratamientos térmicos que producen modificaciones en la estructura y en las propiedades. Se puede inducir un mayor espesor de las !amelas mediante un recocido a una temperatura ligeramente inferior a la de fusión. El recocido también incrementa la temperatura de fusión porque elimina vacantes y otras imperfecciones en los cristales del polímero y aumenta el grosor de las !amelas.

## 15.12 LA TRANSICIÓN VITREA

Al descender la temperatura, se puede producir transición vitrea en polímeros amorfos (o vitreos) y semicristalinos, debido a la reducción de la movilidad de grandes segmentos de las cadenas moleculares. Al enfriar, la transición vitrea corresponde a la transformación gradual de un líquido en un material gomoelástico y, finalmente, en un sólido rígido. La temperatura a la cual un polímero experimenta la transformación del estado gomoelástico al rígido se denomina temperatura de transición vitrea, *1*. Esta secuencia se invierte al calentar un vidrio rígido desde una temperatura inferior a $T_v$. Además, esta transición vitrea implica cambios bruscos en otras propiedades físicas como, por ejemplo, rigidez (Figura 15.7), capacidad calorífica y coeficiente de dilatación térmica.

temperatura de transición vitrea

## 15.13 TEMPERATURAS DE FUSIÓN Y DE TRANSICIÓN VITREA

Las temperaturas de fusión y de transición vitrea son parámetros a tener en cuenta en las aplicaciones en servicio de los polímeros. Definen, respectivamente, los límites de temperatura inferior y superior para numerosas aplicaciones, especialmente para polímeros semicristalinos. La temperatura de transición vitrea también se define como la mayor temperatura a la que se utilizan los materiales amorfos vitreos. Las temperaturas $T_t$■y 7″ también influyen en las técnicas de fabricación y de procesado de polímeros y de compuestos de matriz polimèrica. Estas cuestiones se discuten en las siguientes secciones de este capítulo.

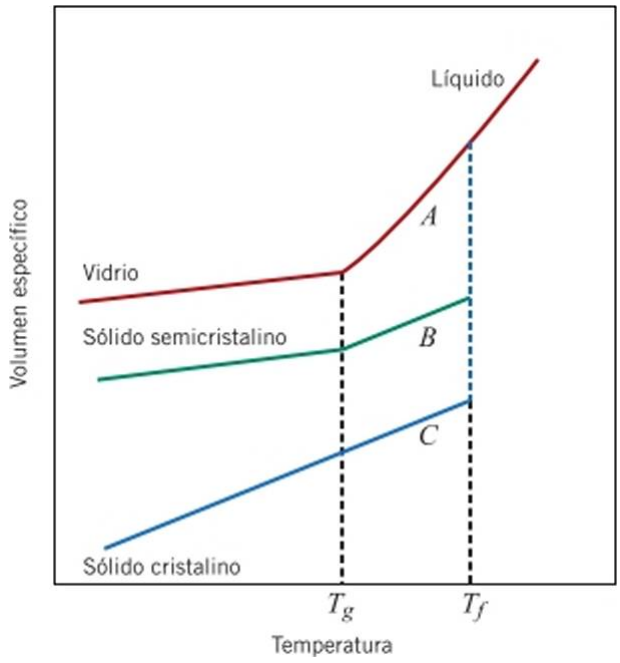



Figura 15.18 Volumen específico frente a la temperatura, después de enfriar desde el liquido fundido, para polímeros totalmente amorfos (curva *A),* scmicristali nos (curva *B)* y cristalinos (curva C).

La temperatura de fusión o la de transición vitrea de un polímero se determinan de la misma forma que para los materiales cerámicos, a partir de la gráfica volumen específico (inverso de la densidad) frente a la temperatura. En la Figura 15.18, las curvas *A* y *C* se refieren, respectivamente, a polímeros amorfos y cristalinos, y tienen la misma forma que las curvas homónimas en cerámicos (Figura 17.23)? En los materiales cristalinos aparece un cambio de volumen específico a la temperatura de fusión, $T_f$. La curva del material completamente amorfo es continua pero la pendiente presenta un ligero descenso a la temperatura de transición vitrea, 7″. Los polímeros semicristalinos (curva *B)* tienen un comportamiento intermedio y presentan tanto temperaturas de fusión como de transición vitrea. Así, 7}y $7_y$ son características de las fases cristalina y amorfa. Como se ha discutido, los comportamientos representados en la Figura 15.18 dependen de la velocidad de enfriamiento o de calentamiento. En la Tabla 15.2 y en el Apéndice E se recogen temperaturas de fusión y de transición para diversos polímeros.

**labia 15.2**
Temperaturas de fusión y de transición vitrea de algunos polímeros comunes.

| Material | Temperatura de transición vitrea (°C) | Temperatura de fusión (°C) |
|---|---|---|
| Polietileno (baja densidad), LDPE | -110 | 115 |
| Politetrafluoretileno, PTFE | -97 | 327 |
| Polietileno (alta densidad), HDPE | -90 | 137 |
| Polipropileno, PP | -18 | 175 |
| Nylon 6,6, PA | 57 | 265 |
| Poli(tereftalato de etileno) (PET) | 69 | 265 |
| Poli(cloruro de vinilo), PVC | 87 | 212 |
| Poliestireno, PS | 100 | 240 |
| Pol¡carbonato, PC | 150 | 265 |

[5]Ningún polímero es 100% cristalino, pero se ha representado en la curva *C* de la Figura 15.18 para ilustrar el comporta miento extremo que correspondería a un material totalmente cristalino.

## 15.14 FACTORES QUE INFLUYEN EN LA TEMPERATURA DE FUSIÓN Y DE TRANSICIÓN VITREA

### Temperatura de fusión

Durante la fusión de un polímero hay un reordenamiento de las moléculas por transformación de estados moleculares ordenados a estados moleculares desordenados. La química molecular y la estructura influyen en la capacidad de las moléculas de la cadena de polímero para reordenarse y, por lo tanto, también afectan a la temperatura de fusión.

La rigidez de la cadena depende de la facilidad de rotación alrededor de los enlaces químicos a lo largo de la cadena, y tiene un efecto muy pronunciado. La presencia de dobles enlaces y grupos aromáticos en la cadena principal del polímero disminuye la flexibilidad de la cadena y hace aumentar el valor de $T_f$. Además, el tamaño y el tipo de grupos funcionales influyen en la libertad de rotación y en la flexibilidad de la cadena polimèrica. Grupos laterales voluminosos o grandes tienden a restringir la rotación molecular y a aumentar $T_f$. Por ejemplo, el polipropileno tiene una temperatura de fusión mayor que el polietilcno (175 °C frente a 115 °C, Tabla 15.2); el grupo metilo ($CH_3$) del polipropileno es mayor que el átomo de H que se encuentra en el polietilcno. La presencia de grupos polares (Cl, OH y CN), aunque no sean excesivamente grandes, conduce a importantes fuerzas de unión intermoleculares y a valores relativamente elevados de 7}. Esto se puede comprobar comparando las temperaturas de fusión del polipropileno (175 °C) y del poli(cloruro de vinilo), PVC, (212 °C).

La temperatura de fusión de un polímero también depende del peso molecular. Para pesos moleculares relativamente bajos, el aumento de $M$ (o de la longitud de la cadena) incrementa $T_t$ (Figura 15.19). Además, la fusión de un polímero se produce en un rango de temperaturas, por tanto, hay una gama de valores de 7} en lugar de una sola temperatura de fusión. Esto es porque cada polímero se compone de moléculas que tienen, a su vez, variedad de pesos moleculares (Sección 5.5) y porque 7} depende del peso molecular. Para la mayoría de los polímeros, este intervalo de temperaturas de fusión es del orden de varios grados Celsius. Las temperaturas de fusión citadas en la Tabla 15.2 y en el Apéndice E están cerca de los extremos altos de estos intervalos.

El grado de ramificación también afecta a la temperatura de fusión de un polímero. La ramificación de las cadenas introduce defectos en cl material cristalino y reduce la temperatura de fusión. El polietilcno de alta densidad, siendo un polímero predominantemente

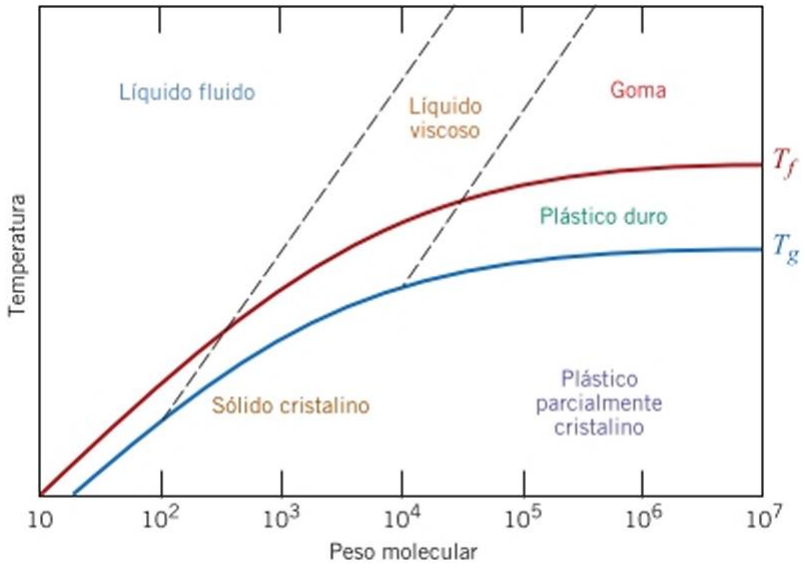



Figura 15.19 Dependencia de las propiedades del polímero y de las temperaturas de fusión y de transición vitrea en función del peso molecular. (De F. W. Billmayer, Jr., *Textbook ofPolymer Science.* 3ª edición. Copyright © 1984 por John Wiley & Sons, New York. Reproducción autorizada por John Wiley & Sons, Inc.).

lineal, presenta una temperatura de fusión (137 °C, Tabla 15.2) mayor que el polietilene de baja densidad (115 °C), que está ramificado.

### Temperatura de transición vitrea

Calentando por encima de la temperatura de transición vitrea, un polímero sólido amorfo se transforma desde un estado rígido a otro estado gomoelástico. Paralelamente, las moléculas que están prácticamente congeladas en sus posiciones por debajo de 7}″ empiezan a experimentar rotación y movimientos de traslación cuando se supera $T_g$. Por consiguiente, el valor de la temperatura de transición vitrea depende de las características moleculares que afectan a la rigidez de la cadena; la mayoría de estos factores, y su influencia, son los mismos que para la temperatura de fusión, como se ha discutido anteriormente. Una vez más, la flexibilidad de la cadena se reduce y 7}, se incrementa por la presencia de los siguientes elementos:

1. Grupos funcionales voluminosos; en la Tabla 15.2 se dan los valores de 7}, de polipropileno (-18 °C) y de poliestireno (100 °C).
2. Grupos polares; por ejemplo, los valores de $T_g$ para poli(cloruro de vinilo) y para polipropileno son 87 °C y 18- °C, respectivamente.
3. Dobles enlaces y grupos aromáticos en la cadena principal, que tienden a rigidizar la cadena polimèrica.

Un incremento en el peso molecular también induce un aumento en la temperatura de transición vitrea, como se indica en la Figura 15.19. Una ligera ramificación ya tiende a una reducción de 7}, y, por otro lado, una alta densidad de ramificación induce una disminución en la movilidad de las cadenas y provoca un aumento en la temperatura de transición vitrea. Se ha observado que en los polímeros amorfos entrecruzados la 7}, tiende a ser más elevada porque se restringe el movimiento molecular. Con una alta densidad de enlaces cruzados, el movimiento molecular está prácticamente anulado; se impiden los movimientos moleculares de largo alcance, hasta el punto que estos polímeros no experimentan transición vitrea ni ablandamiento.

De la discusión anterior es evidente que, básicamente, son las mismas características moleculares las que inducen un aumento o descenso de las temperaturas de fusión y de transición vitrea. Normalmente, el valor de 7}, se encuentra entre 0,57} y 0,87} (en kelvin). En consecuencia, para un homopolímero, no es posible variar independientemente 7} y $7_V$. Gracias a la síntesis y uso de materiales copoliméricos es posible un mayor grado de control sobre estos dos parámetros.

*Autoevaluación 15.7* Para cada uno de los dos polímeros siguientes, dibujar e identificar la curva volumen específico frente a la temperatura (representando las dos curvas en el mismo gráfico):

- Polipropileno esferulítico de 25% de cristalinidad y con un peso molecular medio de 75 000 g/mol.
- Poliestireno esferulítico de 25% de cristalinidad y con un peso molecular medio de 100000 g/mol.

(Respuesta en www.reverte.com/microsites callister2e).

*Autoevaluación 15.8* Para los dos polímeros siguientes, (1) indicar si es posible determinar si uno de ellos tiene una temperatura de fusión superior a la del otro; (2) si es posible, indicar cuál de ellos tiene la temperatura de fusión mayor y citar las razones para esta elección; y (3) si no es posible, indicar por qué no.

- Poliestireno isotáctico con una densidad de 1,12 g/cm'' y un peso molecular medio de 150000 g/mol.
- Poliestireno sindiotáctico con una densidad de 1,10 g/cm' y un peso molecular medio de 125000 g/mol.

(Respuesta en www.reverte.com/microsites callister2e).

# Tipos de polímeros

Hay muchos tipos diferentes de materiales poliméricos que son de uso habitual y que tienen un gran número de aplicaciones. De hecho, un tipo de clasificación se hace en base a su utilización. Según este criterio, entre los distintos tipos de polímeros se encuentran plásticos, elastómeros (o gomas), fibras, recubrimientos, adhesivos, espumas y películas (films). Dependiendo de sus propiedades, un polímero puede utilizarse en dos o más de estas aplicaciones. Por ejemplo, un plástico, con estructura entrecruzada y utilizado por debajo de su temperatura de transición vitrea, puede comportarse satisfactoriamente como un elastòmero. Un material fibroso se puede utilizar como plástico si no está estirado en filamentos. A continuación se discuten brevemente cada uno de estos tipos de polímeros.

## 15.15 PLÁSTICOS

plástico

En la categoría de plásticos se incluye posiblemente el mayor número de materiales polimcricos diferentes. Los plásticos son materiales con una cierta rigidez estructural bajo carga aplicada y con aplicaciones de tipo general. Polictilcno, polipropileno, poli(cloruro de vinilo)-PVC, poliestireno, lluorocarbonos, resinas epoxis, resinas fenólicas y poliésteres se pueden clasificar como plásticos. Tienen una gran variedad de combinaciones de propiedades. Así, algunos plásticos son muy rígidos y frágiles (Figura 15.1, curva *A)*. Otros son flexibles y, bajo tensión, presentan tanto deformación clástica como plástica y, a veces, experimentan una gran deformación antes de la rotura (Figura 15.1, curva /?).

Los polímeros clasificados como plásticos pueden tener cualquier grado de cristalinidad y todas las estructuras moleculares y configuraciones (lineal, ramificada, isotáctica, etc.). Los plásticos pueden también subdividirse en termoplásticos y termoestables, que es, de hecho, la clasificación más habitual. Sin embargo, para ser considerados plásticos, los polímeros lineales o ramificados se deben utilizar por debajo de su temperatura de transición vitrea (si son amorfos) o por debajo de su temperatura de fusión (si son semicristalinos), o deben tener un grado de entrecruzamiento suficientemente como para mantener su forma. En la Tabla 15.3 se proporcionan los nombres de marcas registradas, las características y las aplicaciones típicas de varios plásticos.

Algunos plásticos presentan propiedades destacadas. En aplicaciones en que la transparencia óptica es crítica, el poliestireno y el poli(metacrilato de metilo) (PMMA) son especialmente adecuados; sin embargo es imprescindible que el material sea altamente amorfo o que, si es semicristalino, tenga !amelas (regiones cristalinas) muy pequeñas. Los fluorocarbonos tienen bajo coeficiente de fricción y son muy resistentes al ataque por sustancias químicas incluso a elevadas temperaturas. Se utilizan como recubrimientos en utensilios de cocina, en cojinetes y casquillos, y en componentes electrónicos que trabajen a elevadas temperaturas.

Tabla 15.3 Marcas registradas, características y aplicaciones típicas de algunos materiales plásticos.

| Tipo de material | Marcas registradas | Principales características | Aplicaciones típicas |
|---|---|---|---|
| | | *Termoplásticos* | |
| Acrilonitrilo-butadicno-cstircno (ABS) | Abson<br>Cycolac<br>Kralastic<br>Lustran<br>Lucon<br>Novodur | Resistencia y tenacidad excelentes, resistentes a la distorsión térmica; buenas propiedades eléctricas; inflamables y solubles en disolventes orgánicos | Aplicaciones técnicas en automoción, interiores de frigoríficos, carcasas de ordenadores y televisores, juguetes y componentes de seguridad en carretera |
| Acrílicos [poli(mctacrilato de metilo)] (PMMA) | Acrylite<br>Diakon<br>Lucite<br>Paraloid<br>Plexiglas | Extraordinaria transmisión de la luz y resistencia a la degradación ambiental; propiedades mecánicas regulares | Lentes, ventanas y cerramientos de aviones, componentes transparentes, recintos de baño y ducha |
| Fluorocarbonos (PTFE o TFE) | Teflon<br>Fluon<br>Halar<br>Hostaflon TF<br>Neoflon | Químicamente inertes en la mayoría de los ambientes, excelentes propiedades eléctricas; bajo coeficiente de fricción; se pueden utilizar hasta 260 °C; propiedades despreciables o nulas de fluencia en frío. | Aislamientos anticorrosivos, tuberías y válvulas para industria química, cojinetes, aislantes de cables y alambres, recubrimientos, antiadherentes, componentes eléctricos para altas temperaturas |
| Poliamidas (nylon) (PA) | Nylon<br>Akulon<br>Durethan<br>Fostamid<br>Nomex<br>Ultramid<br>Zytel | Buenas propiedades de resistencia mecánica, resistencia al desgaste y tenacidad; bajo coeficiente de fricción; absorbentes de agua y de otros líquidos | Cojinetes, engranajes, levas, palancas y recubrimientos de alambres y cables, fibras de refuerzo (alfombras, cinturones de seguridad, mangueras) |
| Pol ¡carbonatas (PC) | Calibre<br>lupilon<br>Lexan<br>Makrolon<br>Novarex | Dimensional mente estables; baja absorción de agua; transparentes; muy buena resistencia al impacto y ductilidad; resistencia química aceptable | Cascos de seguridad, lentes, globos de alumbrado, base de película fotográfica, carcasas para baterías de automóvil |
| Polieti leños (PE) | Alathon<br>Alkathene<br>Fortiflex<br>Hi fax<br>Petrothene<br>Rigidex<br>Zemid | Químicamente resistentes y eléctricamente aislantes; tenaces y con coeficiente de fricción relativamente bajo; baja resistencia mecánica y pobre respuesta a la degradación ambiental | Botellas flexibles, juguetes, recipientes, componentes de pilas, cubitcras, película (film) de embalaje, depósitos de combustible para automóviles |
| Polipropilenos (PP) | Hicor<br>Mcraklon<br>Mctoccnc<br>Polypro<br>Pro-fax<br>Propak<br>Propathene | Resistencia a la distorsión térmica; excelentes propiedades eléctricas y de resistencia a fatiga; químicamente inertes; relativamente baratos; poca resistencia a la radiación ultravioleta | Botellas estérilizables. película (film) de embalaje, paneles de protección en automoción, fibras, maletas |
| Poliestirenos (PS) | Avantra<br>Dylene<br>Innova<br>Lutex<br>Styron<br>Vestyron | Excelentes propiedades eléctricas y claridad óptica; buena estabilidad térmica y dimensional; relativamente económicos | Losetas de recubrimiento de paredes, cajas de baterías, juguetes, paneles de iluminación interior, carcasas de electrodomésticos, embalajes |

*(continúa)*

Tabla 15.3 *(Continuación)*

| Tipo de material | Marcas registradas | Principales características | Aplicaciones típicas |
|---|---|---|---|
| Vinilos (PV) | Dural<br>Fonnolon<br>Geon<br>Pevikon<br>Saran<br>Tygon<br>Vinidur | Materiales para aplicaciones generales y económicas; generalmente rígidos pero pueden ser flexibles si se plastifican; a menudo son copolímcros; susceptibles de sufrir distorsión térmica | Recubrimientos de suelos, tuberías, recubrimientos aislantes de cableado eléctrico, mangueras, películas (films) retráctiles |
| Policstcrcs (PET oPETE) | Cry star<br>Dacron<br>Eastapak<br>Hi PET<br>Melinex<br>Mylar<br>Petra | De las películas (films) plásticas más tenaces; presentan una resistencia excelente a la fatiga, al desgarro, a la humedad, a los ácidos, a los aceites y a los disolventes | Láminas y películas con estructura orientada, tejidos, recipientes para bebidas, fibras de neumáticos |
| | | *Polímeros termoestables* | |
| Resinas cpoxi | Araldite<br>Epikote<br>Lytex<br>Maxi ve<br>Sumilite<br>Vipcl | Excelente combinación de propiedades mecánicas y de resistencia a la corrosión; dimensionalmente estables; buena adherencia; relativamente baratas; buenas propiedades eléctricas | Enchufes, fregaderos, adhesivos, recubrimientos protectores, compuestos reforzados con fibra de vidrio |
| Resinas fenólicas | Bakelite<br>Duralite<br>Mi lex<br>Novolac<br>Resole | Excelente estabilidad térmica incluso por encima de 150 °C; susceptible de formar materiales compuestos con resinas diversas, materiales de refuerzo, etc.; baratas | Carcasas de motores, adhesivos, soportes de circuitos, accesorios eléctricos |
| Policstcrcs (PS) | Aropol<br>Baygal<br>Derakane<br>Luytex<br>Vitel | Excelentes propiedades eléctricas a bajo coste; se pueden utilizar a temperatura ambiente o elevada; se suelen reforzar con fibras | Cascos, cascos de barcos pequeños, paneles de automóvil, sillas, ventiladores |

Fuente: Adaptado de C. A. Harper (Editor). *Handbook qfPlastícs and Elastomers.* Copyright © 1975 por McGraw-Hill Book Company. Reproducción autorizada.

## CONTENIDOS INNOVADORES

### *Bolas de billar fenólicas*

Hasta 1912 las bolas de billar se fabricaban con marfil procedente de colmillos de elefantes. Para que rueden correctamente, es necesario un cuidadoso conformado del marfil de alta calidad, procedente del centro del colmillo y libre de defectos (y sólo el 2% de los colmillos cumplen estrictamente con los requisitos de densidad). En aquel momento, el marfil era escaso y caro (y los billares eran cada día más populares), con lo que aumentaba el sacrificio de elefantes. Se sabía, como actualmente, del riesgo acerca de la reducción de la población de elefantes, y su posible extinción a manos de cazadores de marfil. Algunos países impusieron severas restricciones en la importación de marfil y de sus productos.

En consecuencia, se buscaron sustitutivos para el marfil utilizado en las bolas de billar. La primera alternativa fue prensar una mezcla de pulpa de madera y polvo de huesos, con un resultado completamente insatisfactorio. La sustitución más adecuada, que todavía se usa, para fabricar bolas de billar es uno de los

primeros polímeros sintéticos: el fcnol-formaldchído, también llamado *resina fenética.*

La invención de este material es uno de los acontecimientos importantes e interesantes en la historia de los polímeros sintéticos. El inventor del proceso de síntesis del fcnol-formaldchído fue el belga Leo Baekeland. Era un joven y brillante Doctor en Química que emigró a los Estados Unidos en 1900. Poco después de llegar, inició su investigación acerca de la creación de una goma laca sintética para reemplazar materiales naturales más caros. La goma laca se usaba, y sigue utilizándose, como protector de la madera y como aislante en la entonces joven y emergente industria eléctrica. Estos esfuerzos condujeron al descubrimiento de un adecuado sustitutivo que se podía sintetizar haciendo reaccionar fenol (o ácido carbólico $C_6H_5OH$, material cristalino blanco) con formaldchído (HCHO, gas incoloro y venenoso) bajo condiciones controladas de presión y temperatura. El producto de esta reacción era un líquido que posteriormente endurecía en forma de sólido transparente de color ámbar. Baekeland denominó *Baquelita (Bakelita)* a este nuevo material. Hoy todavía se emplea el nombre genérico *fenol-formaldehído* o simplemente *resina fenólica.* Recién descubierta, la baquelita era el material sintético ideal para fabricar bolas de billar (como las de las fotografías del inicio del capítulo).

El fenol-formaldehído es un polímero termoestable con importantes propiedades: para ser polímero, es muy resistente al calor y duro; es menos frágil que muchos materiales cerámicos; es químicamente muy estable c inalterable con la mayoría de las disoluciones y disolventes y no se desconcha, ni se cuartea ni se decolora fácilmente. Además, es un material relativamente barato y las resinas fenólicas modernas tienen gran variedad de colores. La elasticidad de este polímero es muy similar a la del marfil. El choque de dos bolas de billar fenólicas generan el mismo sonido que las bolas de marfil. Otros usos de este importante material polimèrico se citan en la Tabla 15.3.

## 15.16 ELASTÓMEROS

Las características y los mecanismos de deformación de los elastómeros se trataron anteriormente (Sección 15.9). La presente discusión, por tanto, se centra en los tipos de materiales elastoméricos.

La Tabla 15.4 recoge las propiedades y aplicaciones de los elastómeros más comunes. Estas propiedades son típicas y dependen del grado de vulcanización y del refuerzo utilizado. El caucho natural se utiliza mucho porque tiene una excelente combinación de propiedades. Sin embargo, el elastòmero sintético más importante es el SBR *(Styrene-Butadiene Rubber),* utilizado predominantemente en neumáticos de coches, reforzado con negro de humo. El NBR *{Nitrite-Butadiene Rubber)* es otro elastòmero sintético común, que tiene alta resistencia a la degradación y al hinchamicnto.

Para la mayoría de las aplicaciones (p. ej., neumáticos de automóvil), las propiedades mecánicas del caucho, incluso vulcanizado, no son satisfactorias en términos de resistencia a tracción, abrasión, resistencia al desgarro y dureza. Estas propiedades se pueden modificar mediante aditivos tales como el negro de humo (Sección 16.2).

Por último, es preciso mencionar los elastómeros de silicona. En estos materiales, la cadena de átomos de carbono se ha sustituido por una cadena de átomos alternados de silicio y de oxígeno:

R
I
-fsi-o V

R′

donde R y R' representan átomos como el hidrógeno, o grupos de átomos como $CH_3$. Por ejemplo, el poli(dimetilsiloxano) tiene la siguiente unidad de repetición:

$CH_3$

-esi-ov

$CH_3$

Como todos los elastómeros, estos materiales tienen enlaces entrecruzados.

Tabla 15.4 Características destacadas y aplicaciones típicas de cinco elastómeros comerciales.

| Características químicas | Marcas registradas | Alargamiento (%) | Intervalo útil de temperatura (°C) | Principales características de uso | Aplicaciones habituales |
|---|---|---|---|---|---|
| Poliisoprcno natural | Goma (o caucho) natural | 500-760 | -60 a 120 | Excelentes propiedades físicas; buena resistencia al corte, al rayado y a la abrasión; baja resistencia al calor, a la degradación por ozono y por aceite; buenas propiedades eléctricas | Neumáticos y tuberías; suelas de zapatos; juntas; mangueras extruidas |
| Copolímero - est i reno-butadieno | GRS, Buna S (SBR) | 450-500 | -60 a 120 | Buenas propiedades físicas; excelente resistencia a la abrasión; poco resistente a la degradación ambiental, por aceite o por ozono; buenas propiedades eléctricas pero no excepcionales | Las mismas que la goma natural |
| Copolímero acrilonitrilo-butadieno | Buna A, Nitrilo (NBR) | 400-600 | -50 a 150 | Excelente resistencia a la degradación por aceites minerales, vegetales y animales; respuesta pobre a baja temperatura; propiedades eléctricas no excepcionales | Mangueras para aceite, gasolina y reactivos químicos; juntas herméticas y uniones tórieas; suelas de zapatos; juguetes |
| Cloropreno | Neopreno (CR) | 100-800 | -50 a 105 | Excelente resistencia a la degradación por ozono, por calor y ambiental; buena resistencia a la degradación por aceite; excelente resistencia a la llama; en aplicaciones eléctricas no es tan bueno como el caucho natural | Alambres y cables; recubrimientos internos de tanques para productos químicos; correas y cinturones, mangueras, juntas y herméticas |
| Polisiloxano | Silicona (VMQ) | 100-800 | -115 a 315 | Excelente resistencia a temperaturas elevadas y bajas; baja resistencia mecánica; excelentes propiedades eléctricas | Aislantes para altas y bajas temperaturas; juntas, diafragmas; conducciones para usos alimentarios y médicos |

Fuente: .Adaptado de C. A. Harper (Editor), *Handbook of Plastics and Elastomers.* Copyright © 1975 por McGraw-Hill Book Company, reproducción autorizada; y Materials Engineering's *Materials Selector,* copyright Penton/IPC.

Los elastómeros de silicona poseen un alto grado de flexibilidad a bajas temperatura (hasta -90 °C) y son estables a temperaturas tan elevadas como 250 °C. Además, son resistentes a la degradación ambiental y a los aceites lubricantes, lo que los convierte en materiales ideales para aplicaciones para compartimentos de motor en automoción. La biocompatibilidad es otra de sus propiedades y, por tanto, se utiliza a menudo en aplicaciones médicas como conducciones para sangre. Una última característica atractiva de los elastómeros de silicona es que vulcanizan a temperatura ambiente (silicona RTV, *Roont Temperature Vulcanization).*

*Autoevaluación 15.9* Durante los meses de invierno, la temperatura en algunas partes de Alaska alcanzan valores tan bajos como -55 °C. De los elastómeros naturales isopreno, estireno-butadicno, acrilonitrilo-butadicno, cloroprcno y polisiloxano, ¿cuál será adecuado para neumáticos de automóvil bajo esas condiciones? ¿Por que?

*Autoevaluación 15.10* Los polímeros de silicona se pueden diseñar para que sean líquidos a temperatura ambiente. Citar diferencias en las estructuras moleculares de los polímeros de silicona, entre ellos y con los elastómeros de silicona.

(Respuestas en www.reverte.com microsites callister2e).

## 15.17 FIBRAS

fibra

Las fibras poliméricas se pueden estirar en filamentos largos con relaciones longitud-diámetro de hasta 100:1. La mayoría de los polímeros fibrosos comerciales se utilizan en la industria textil, en géneros de punto, tejidos de paños o telas. Además, las fibras de aramida se utilizan para elaborar materiales compuestos (Sección 16.8). Una fibra polimcrica debe reunir una serie de propiedades físicas y químicas un tanto restrictivas para su uso como material textil. Las fibras en servicio pueden estar sujetas a una gran variedad de deformaciones mecánicas: estirado, torsión, cizalladura y abrasión. Por consiguiente, deben tener una elevada resistencia a tracción (en un gran intervalo de temperaturas), un alto módulo clástico y gran resistencia a la abrasión. Estas propiedades están determinadas por la composición química de la cadena del polímero y por el proceso de estirado de la fibra.

El peso molecular de los materiales fibrosos es relativamente elevado, de lo contrario el material fundido sería débil y se rompería al estirarlo. Además, teniendo en cuenta que la resistencia a tracción aumenta con el grado de cristalinidad, la estructura y la configuración de las cadenas deben permitir la producción de polímeros altamente cristalinos. Esto significa que se requieren cadenas lineales y no ramificadas, simétricas y con unidades repetitivas distribuidas regularmente.

La facilidad del lavado y el mantenimiento de los tejidos dependen fundamentalmente de las propiedades térmicas de los polímeros fibrosos, principalmente de las temperaturas de fusión y de transición vitrea. Asimismo, las fibras deben presentar estabilidad química en un extenso rango de entornos, que incluyen ácidos, bases, lejías, disolventes de lavado en seco y luz solar. Además, deben ser relativamente no inflamables y de fácil secado.

## 15.18 APLICACIONES DIVERSAS

### Recubrimientos

Los recubrimientos se aplican a las superficies de los materiales para que desempeñen una o más de las siguientes funciones: (1) proteger el material del ambiente que puede originar reacciones de corrosión o de degradación; (2) mejorar la apariencia de los componentes y (3) proporcionar aislamiento eléctrico. Muchos de los componentes de los materiales de recubrimiento son polímeros, la mayoría de origen orgánico. Estos recubrimientos orgánicos se clasifican como pinturas, barnices, esmaltes, lacas y goma-laca.

Muchos recubrimientos comunes son de *látex*. El látex es una suspensión estable de partículas poliméricas pequeñas e insolubles, dispersas en agua. Este material se ha popularizado por su bajo contenido de disolventes orgánicos y, por lo tanto, a la baja emisión de compuestos orgánicos volátiles (COV). La reacción de los COV con la atmósfera genera espesas nieblas. En automoción, por ejemplo, se consumen grandes cantidades de recubrí-

miemos, y los fabricantes continúan reduciendo las emisiones de COV para cumplir con la normativa medioambiental.

## Adhesivos

adhesivo

Un adhesivo es una sustancia utilizada para unir las superficies de dos materiales sólidos (superficies *adherentes).* Existen dos tipos de mecanismos de enlace: mecánico y químico. En el enlace mecánico hay verdadera penetración del adhesivo dentro de los poros y grietas superficiales. En el enlace químico intervienen, entre el adhesivo y el adherente, fuerzas intcrmolccularcs que pueden ser covalcntcs o de Van del Waals. El grado de enlace de Van der Waals se intensifica cuando el adhesivo contiene grupos polares.

Si bien para muchas aplicaciones se utilizan adhesivos naturales (cola animal, caseína, almidón y colofonia), se han desarrollado una multitud de nuevos materiales adhesivos basados en polímeros sintéticos, como poliuretanos, polisiloxanos (siliconas), resinas cpoxi, poliimidas, acrílicos y gomas. Los adhesivos se usan para unir una gran variedad de materiales (metales, cerámicos, polímeros, compuestos, cuero, etc.) y la elección del adhesivo más adecuado depende de factores tales como (1) los materiales a enlazar y sus porosidades; (2) las propiedades adhesivas requeridas; (3) las temperaturas máxima/mínima de exposición; y (4) las condiciones del proceso.

Prácticamente todos los adhesivos (salvo los adhesivos de contacto, que se discutirán brevemente), son sensibles a la presión y se aplican como un líquido de baja viscosidad, que cubre las superficies adherentes de manera completamente uniforme y permite máximas interacciones de unión. En procesos comunes de unión, el adhesivo experimenta una transición de líquido a sólido (curado), que puede llevarse a cabo o bien a través de un proceso físico (p. cj., cristalización, evaporación del disolvente) o bien un proceso químico [por ejemplo, la polimerización (Sección 15.20), o la vulcanización]. Las características de la unión deben incluir alta resistencia a la cizalladura, a la descohesión y a la fractura.

La unión adhesiva ofrece algunas ventajas sobre otras tecnologías de unión (p. ej., remachado, unión con pernos y soldadura), entre ellas el peso más ligero, la capacidad de unir materiales diferentes y componentes delgados, una mejor resistencia a la fatiga y menores costes de fabricación. Además, es la tecnología escogida cuando resultan esenciales el posicionamiento exacto de los componentes y la velocidad de procesamiento. El principal inconveniente de las uniones adhesivas es la limitación de la temperatura de servicio; los polímeros mantienen su integridad mecánica sólo a temperaturas relativamente bajas, y la resistencia disminuye rápidamente al aumentar la temperatura. La máxima temperatura posible para el uso continuo de algunos polímeros recién desarrollados es de 300 °C. Las uniones adhesivas se encuentran en un gran número de aplicaciones, especialmente en la industria aeroespacial, de automoción, de la construcción y del envasado, así como en algunos enseres domésticos.

Una clase especial de este grupo de materiales son los adhesivos sensibles a la presión (o materiales autoadhesivos), como los que se encuentran en las cintas autoadhesivas, etiquetas y sellos de correos. Estos materiales están diseñados para adherirse a casi cualquier superficie por contacto y con aplicación de una ligera presión. A diferencia de los adhesivos descritos anteriormente, la acción de la unión no es resultado de una transformación física ni de una reacción química. Más bien, estos materiales contienen resinas pegajosas de polímero; durante la separación de las dos superficies de unión, se forman fibrillas pequeñas que se unen a las superficies y tienden a mantenerse juntas. Los polímeros usados para elaborar adhesivos por contacto, incluyen acríbeos, estirénicos copolímeros de bloque (Sección 15.19) y caucho natural.

## Películas (films)

Los materiales poliméricos han encontrado gran variedad de aplicaciones en forma de delgadas *películas.* Se fabrican con espesores entre 0,025 y 0,125 mm y se utilizan como bolsas para productos alimentarios y otros productos, como productos textiles y un conjunto de otras aplicaciones. Las características más importantes del material producido y utili-

zado como película son la baja densidad, el alto grado de flexibilidad, la elevada resistencia a tracción y al desgarro, la resistencia al ataque por humedad y por otros reactivos químicos, y la baja permeabilidad a algunos gases, especialmente al vapor de agua (Sección 7.8). Algunos de los polímeros que reúnen estas condiciones y se conforman como películas son el polietileno, el polipropileno, el celofán y el acetato de celulosa.

### Espumas

espuma

Las espumas son materiales plásticos que contienen un porcentaje de volumen relativamente elevado de pequeñas burbujas llenas de gas. Como espumas se utilizan tanto materiales termoplásticos como termoestables, entre ellos poliuretano, caucho, poliestireno y poli(cloruro de vinilo). Las espumas se utilizan en tapicerías de automoción y muebles, en embalajes y en aislamiento térmico. El proceso de espumado se realiza normalmente introduciendo en el baño un agente fluido que se descompone a elevada temperatura generando gas. Las burbujas de gas se generan a través de la masa fluida y permanecen en su lugar, como poros, cuando la masa se enfría, de modo que la masa fluida se convierte en una estructura esponjosa. Este efecto es el mismo que se produce al disolver, mediante alta presión, un gas inerte en un polímero fundido. Si la presión del gas se reduce rápidamente, éste se insolubiliza y forma burbujas y poros que permanecen en el sólido al enfriarse.

## 15.19 MATERIALES POLIMÉRICOS AVANZADOS

En los últimos años se han desarrollado una serie de nuevos polímeros que tienen combinaciones únicas y deseables de propiedades; muchos se han introducido en nuevas tecnologías o han reemplazado satisfactoriamente a otros materiales. Algunos de estos casos son, por ejemplo, el polietileno de ultra alto peso molecular, polímeros de cristal líquido y elastómeros termoplásticos. Cada uno de ellos se comenta a continuación.

### Polietileno de ultra-alto peso molecular

polietileno de peso molecular ultra-alto

El polietileno de peso molecular ultra-alto *(JJltra-High-Molecular-Weight Polyethylene,* UHMWPE) es un polietileno lineal con un peso molecular extremadamente alto. Su valor típico de es de, aproximadamente, 4 xlO$^6$ g/mol, que es un orden de magnitud mayor que en el polietileno de alta densidad (HDPE). En forma de fibras, UHMWPE está altamente alineado y se conoce por su nombre comercial Spectra. Algunas de las extraordinarias características de este material son las siguientes:

1. Una extremadamente elevada resistencia al impacto.
2. Excelente resistencia al desgaste y a la abrasión.
3. Muy bajo coeficiente de fricción.
4. Superficie antiadherente y autolubricantcs.
5. Muy buena resistencia química frente a los disolventes de uso habitual.
6. Excelentes propiedades a bajas temperaturas.
7. Características extraordinarias de amortiguación del sonido y de absorción de energía.
8. Buen aislante eléctrico y de excelentes propiedades dieléctricas.

Sin embargo, dado que este material tiene una temperatura de fusión relativamente baja, sus propiedades mecánicas se deterioran rápidamente al aumentar la temperatura.

Esta inusual combinación de propiedades da lugar a numerosas y diversas aplicaciones de este material, que incluyen chalecos antibalas, cascos militares, hilo de pescar, superficies deslizantes de esquís, núcleos de pelotas de golf, superficies de pistas de bolera y de patinaje, prótesis biomédicas, filtros de hemodiálisis, puntas de rotulador, equipos de manipulación de productos a granel (carbón, cereales, cemento, grava, etc.), cojinetes, impulsores de bombas y juntas de válvulas.

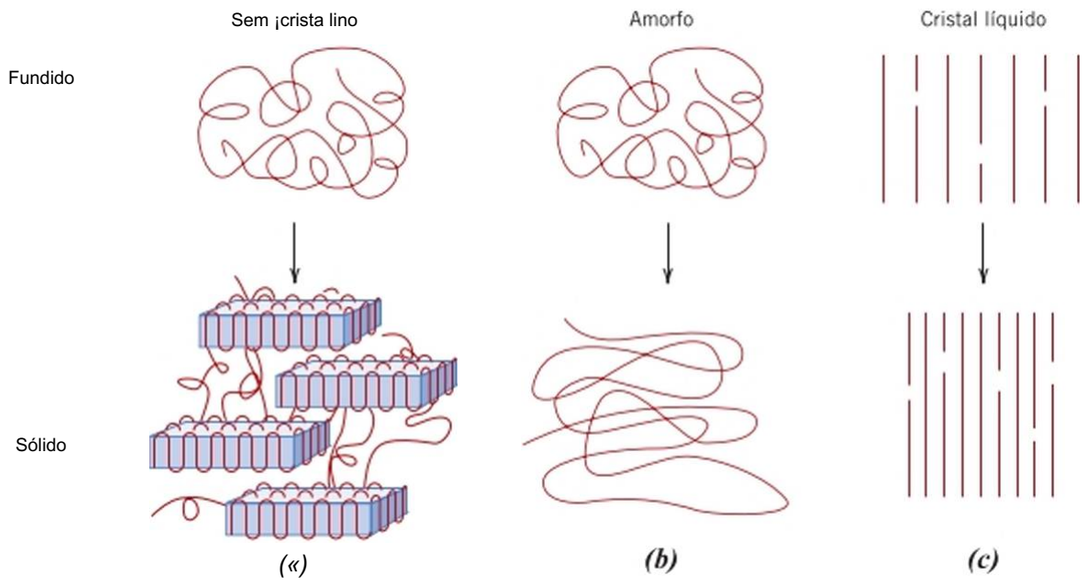



Figura 15.20 Representación esquemática de estructuras moleculares en estado sólido y en estado fundido para polímeros *(a)* semicristalinos, *(b)* amorfos y (c) de cristal líquido. (Adaptación de G. W. Calundann y M. Jaffe, "Anisotropie Polymers, Their Synthesis and Properties," Capítulo Vil en *Proceedings of the Robert A. Welch Foundation Conferences on Polymer Research,* 26th Conference, Synthetic Polymers, Nov. 1982).

## Los polímeros de cristal líquido

polímero de cristal líquido

Los polímeros de cristal líquido (LCP, *Liquid Crystal Polymers)* son un grupo de materiales estructuralmente distintos y químicamente complejos, con propiedades únicas y que se utilizan en aplicaciones diversas. La discusión de la química de estos materiales está más allá del alcance de este libro. Los LCP se componen de largas moléculas rígidas de configuración cilindrica. En términos de disposición molecular, estos materiales no están comprendidos en ninguna clasificación convencional de líquidos, amorfos, cristalinos o semicristalinos y puede considerarse un nuevo estado de la materia: el estado líquido cristalino, que no es ni cristalino ni líquido. En la masa fundida (o líquida), las moléculas de LCP se alinean y pueden adoptar configuraciones altamente ordenadas mientras que otras moléculas están orientadas al azar. En estado sólido, esta alineación molecular sigue existiendo y, además, las moléculas se forman en estructuras de dominio que tiene una separación intermolecular característica. Una comparación esquemática de cristales líquidos, polímeros amorfos y polímeros semicristalinos, tanto en estado fundido como en estado sólido, se ilustra en la Figura 15.20. Hay tres tipos de cristales líquidos, basados en la clasificación de orientación y posición: esmécticos, ncmáticos y colestéricos. Las diferencias entre ellos van más allá del alcance de esta discusión.

El uso principal de polímeros de cristal líquido se encuentra en las *pantallas de cristal líquido* (LCD, *Liquid Crystal Displays),* en relojes digitales, monitores, televisores de pantalla plana y otras pantallas digitales. En estas aplicaciones se utilizan LCP de tipo colestérico que, a temperatura ambiente, son líquidos fluidos, anisotrópicos y ópticamente transparentes. Las pantallas se componen de dos láminas de vidrio entre las que se intercala el material LCP. La cara exterior de cada lámina de vidrio está recubierta con una película transparente y conductora de la electricidad; además, los elementos que forman caracteres en forma de números o de letras, se encuentran en la cara visible de la película. La aplicación de un voltaje a través de las películas conductoras (y, por tanto, entre las láminas de vidrio), por encima de una de estas regiones formadoras de caracteres, provoca una perturbación en la orientación de las moléculas de LCP que origina el oscurecimiento local de este material LCP y, a su vez, la formación de un carácter visible (número o letra).

Algunos polímeros de cristal líquido de tipo nemático son sólidos rígidos a temperatura ambiente y, partiendo de una excelente combinación de propiedades y características

de procesado, se utilizan en diversas aplicaciones comerciales, ya que presentan, por ejemplo, los siguientes comportamientos:

1. Excelente estabilidad térmica; se pueden usar a temperaturas tan elevadas como 230 °C.
2. Rigidez y resistencia; sus módulos elásticos oscilan entre 10 y 24 GPa y la resistencia a la tracción varía entre 125 y 255 MPa.
3. Resistencia de alto impacto, que se mantiene tras el enfriamiento a temperaturas relativamente bajas.
4. Inercia química frente a una amplia variedad de ácidos, disolventes, blanqueadores, etc.
5. Productos con resistencia inherente a la llama y a la combustión, y que son relativamente no tóxicos.

La estabilidad térmica y la inercia química de estos materiales se justifican por sus extremadamente altas fuerzas intermoleculares.

En cuanto a sus características de procesado y de fabricación, es preciso añadir lo siguiente:

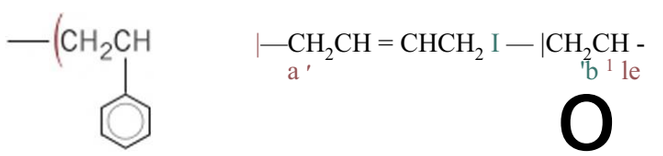
1. Se puede utilizar cualquier técnica de procesado convencional disponible para materiales termoplásticos.
2. La contracción y el alabeo producidos durante el conformado por moldeo son mínimos.
3. La rcproducibilidad dimensional, en cualquier punto, es excepcional.
4. La viscosidad del material fundido es baja, lo que permite el moldeo de secciones delgadas o de formas complejas.
5. Los valores de calor de fusión son bajos, de modo que la fusión y el enfriamiento subsiguiente son rápidos y se acortan los tiempos del ciclo de moldeo.
6. Las piezas acabadas presentan propiedades anisotrópicas; los efectos de orientación molecular se producen a partir del flujo de material fundido durante el moldeo.

Estos materiales son ampliamente utilizados en la industria electrónica (dispositivos de interconexiones, relés y carcasas de condensadores, soportes, etc.), en la industria de equipos médicos (componentes que se esterilizan repetidamente) y en fotocopiadoras y componentes de libra óptica.

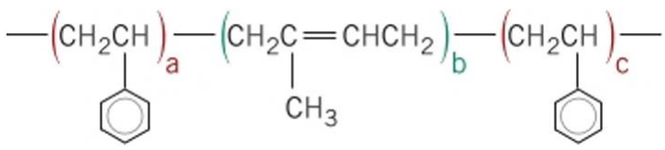
## Elastómeros termoplásticos

elastòmero termoplàstico

Los elastómeros termoplásticos (TPE o TE, *Thermoplastic elastomers)* son un tipo de materiales poliméricos que, en condiciones de temperatura ambiente, presentan comportamiento *elastomérico* (o gomoelástico) siendo aún termoplásticos (Sección 5.9). En contraste, la mayoría de los elastómeros comentados hasta ahora son termoestables porque se ha generado entrecruzamiento durante la vulcanización. De las diversas variedades de TPE, uno de los más conocidos y ampliamente utilizado es un copolímcro de bloque consistente en segmentos de bloques de un termoplàstico duro y rígido (comúnmente estireno, S) que se alternan con segmentos de bloques de un material elástico blando y flexible (a menudo butadieno, B, o isopreno, I). Para un TPE común, los segmentos duros polimerizados están situados en los extremos de la cadena, mientras que la región central, blanda, se compone de unidades polimerizadas de butadieno o isopreno. Estos TPE se denominan



*(a)*



*(h)*

Figura 15.21
Representaciones de la composición química de las cadenas de elastómeros termoplásticos ***(a)*** estireno-butadieno-estireno (S-B-S) y (/>) estireno-isopreno· estireno (S-l-S).

con frecuencia *copolimeros estirénicos de bloque',* las cadenas químicas para los dos tipos (S-B-S y S-I-S) se muestran en la Figura 15.21.

A temperatura ambiente, los segmentos centrales (de butadieno o isopreno), blandos y amorfos, proporcionan el comportamiento clastomcrico del caucho al material. Además, a temperaturas por debajo de la 7} del componente duro (estireno), segmentos finales y duros de numerosas cadenas adyacentes, se agrupan para formar regiones rígidas de dominios cristalinos. Estos son dominios de *entrecruzamientos fisicos* que actúan como puntos de anclaje para restringir los movimientos de los segmentos blandos de cadenas, ya que funcionan de la misma manera que los *entrecruzamientos químicos* de los elastómeros tcrmocstablcs. Una ilustración esquemática de la estructura TPE de este tipo se representa en la Figura 15.22.

El módulo elástico de este material TPE está sujeto a alteraciones; el aumento del número de bloques de componentes blandos por cadena conduce a una disminución en el módulo y, por tanto, a una reducción de la rigidez. Además, el intervalo de temperatura útil está entre la 7^ del componente blando y flexible y la 7} del componente rígido. Para los copolimeros estirénicos en bloque, este intervalo está, aproximadamente, entre -70 °C y 100 °C.

Además de los copolimeros estirénicos en bloque hay otros tipos de TPE, que incluyen olefínas termoplásticas, copoliésteres, poliuretanos termoplásticos y poliamidas elastoméricas.

La principal ventaja de los TPE respecto a los elastómeros termoestables es que, al calentarse la fase dura por encima de 7), se derriten (es decir, desaparecen los entrecruzamientos físicos) y, por tanto, pueden ser procesados mediante técnicas de conformado convencionales de termoplásticos (moldeo por soplado, moldeo por inyección, etc., discutidas en la Sección 15.22). Sin embargo, los polímeros termoestables no experimentan fusión y, en consecuencia, su conformado normalmente es más difícil. Además, dado que el proceso de fusión-solidificación es reversible y se puede repetir en elastómeros termoplásticos, las piezas de TPE pueden ser reformadas en otras formas. En otras palabras, son reciclables; los elastómeros tcrmocstablcs son, en su gran mayoría, no reciclables. Los desperdicios generados durante los procedimientos de conformado de TPE también pueden ser reciclados, lo que supone una ventaja económica respecto a los termoestables. Además, se pueden mantener controles más estrictos en las dimensiones de las piezas para los TPE, y tienen densidades menores.

En numerosas aplicaciones los elastómeros termoplásticos han reemplazado a los elastómeros tcrmocstablcs convencionales. Los usos típicos de TPE incluyen elementos exteriores del automóvil (parachoques, embellecedores, etc.), componentes de interior (aislamientos eléctricos, conectares y juntas), suelas de zapatos y tacones, artículos deportivos (cámaras de balones de fútbol), películas para barreras en aplicaciones médicas y recubrimientos protectores, componentes de sellado, calafateo y adhesivos.

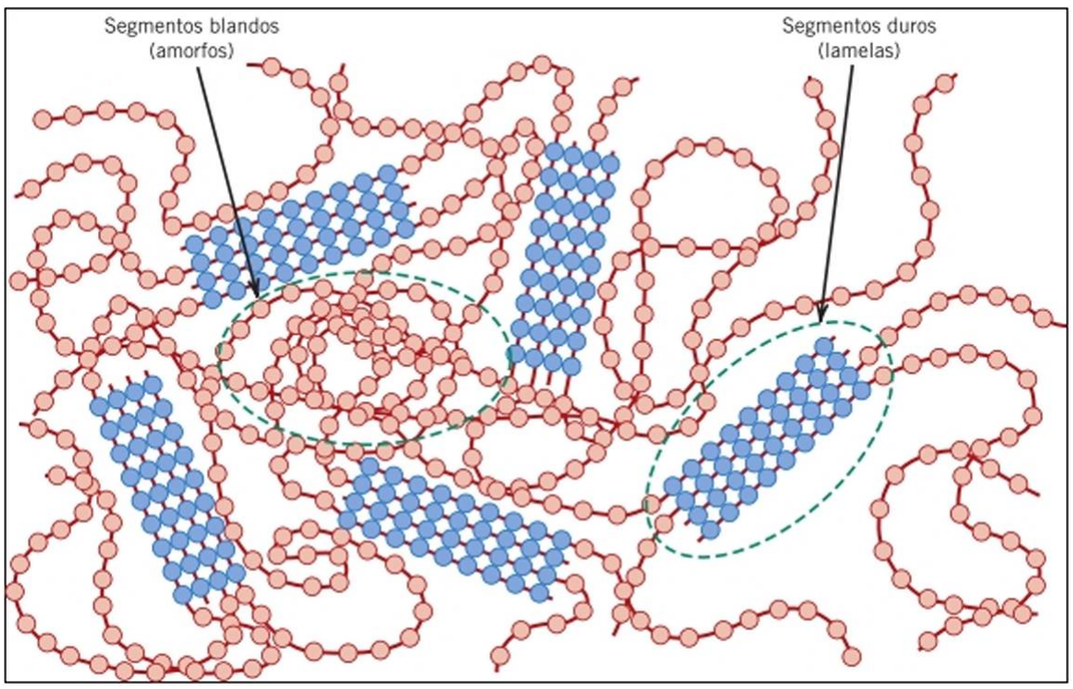



Figura 15.22
Representación esquemática de la estructura molecular de un elastòmero termoplàstico. Esta estructura consiste en la repetición de unidades repetitivas “blandas" (p. ej., butadieno o isopreno) y dominios duros (p. cj., estireno), en los extremos, que actúan como entrecruzamiento físicos a temperatura ambiente.

## RESUMEN

**Comportamiento esfuerzo-deformación**

- A partir de las curvas esfuerzo-deformación, los polímeros se clasifican en tres categorías (Figura 15.1): frágil (curva *A),* plástico (curva *B)* y muy elástico (curva C).
- Los polímeros no son ni tan resistentes ni tan rígidos como los metales. Sin embargo, su elevada flexibilidad, baja densidad y resistencia a la corrosión los convierten en materiales idóneos para muchas aplicaciones.
- Las propiedades mecánicas de los polímeros son sensibles a los cambios de temperatura y a la velocidad de deformación. Aumentando la temperatura o disminuyendo la velocidad de deformación, disminuyen el módulo elástico y la resistencia a tracción, mientras que aumenta la ductilidad.

**Deformación viscoelástica**

- Algunos materiales poliméricos presentan comportamiento mecánico viscoelástico, intermedio entre totalmente elástico y el totalmente viscoso.
- Este comportamiento se caracteriza por el módulo de relajación, un módulo clástico que depende del tiempo.
- La magnitud del módulo de relajación es muy sensible a la temperatura. Las regiones vitrea, correosa, gomoelástica y de flujo viscoso se pueden identificar en una gráfica del logaritmo del módulo de relajación frente a la temperatura (Figura 15.7).
- La curva del logaritmo del módulo de relajación frente a la temperatura depende de la configuración molecular: grado de cristalinidad, cntrccruzamicntos, etc. (Figura 15.8).

**Fractura de polímeros**

" La resistencia a rotura de los materiales poliméricos es baja comparada con la de metales y cerámicas.

- Se pueden producir dos tipos de fractura: dúctil y frágil.
- Algunos materiales termoplásticos experimentan transición dúctil-frágil con una disminución de la temperatura, con un incremento de la velocidad de deformación o con una alteración del espesor o de la geometría de la muestra.
- En algunos termoplásticos, el proceso de formación de grietas puede ir precedido de microílsuración; las *microfisuras* son regiones de deformación localizada y con microporosidad (Figura 15.9).
- Las microfisuras pueden inducir un aumento de la ductilidad y de la tenacidad del material.

**Deformación de polímeros semicristalinos**

- Durante la deformación elástica de un polímero semicristalino, con estructura esferulítica y sometido a un esfuerzo de tracción, las moléculas de las regiones amorfas se alargan en la dirección del esfuerzo (Figura 15.12).
- La deformación plástica a tracción de los polímeros esferulíticos se produce en varias etapas a medida que tanto las cadenas de unión amorfa como los segmentos de bloques cristalinos (que son los segmentos que separan las !amelas plegadas) se orientan en la dirección del esfuerzo (Figura 15.13).
- Con deformaciones moderadas la forma de las esferulitas se altera; las deformaciones relativamente elevadas destruyen completamente las esferulitas y se generan estructuras muy alineadas.

**Factores que influyen en las propiedades mecánicas de polímeros semicristalinos**

- El comportamiento mecánico de un polímero depende de factores estructurales y de proceso.
- Incrementando la temperatura y/o disminuyendo la velocidad de deformación se reducen el módulo elástico y la resistencia a tracción, y aumenta la ductilidad.
- Otros factores que afectan a las propiedades mecánicas:

  Peso molecular. El módulo elástico es relativamente insensible al peso molecular, sin embargo la resistencia a tracción se incrementa al aumentar ~$M_n$ (Ecuación 15.3).

  (irado de cristalinidad. El módulo elástico y la resistencia a tracción se incrementan al aumentar el porcentaje de cristalinidad.

Predeformación por estirado. La rigidez y la resistencia se intensifican por deformación permanente del polímero a tracción.

Tratamiento térmico. En los polímeros semicristalinos sin tensionar y tratados térmicamente se incrementa la rigidez y la resistencia y disminuye la ductilidad.

**Deformación de elastómeros**

- Los materiales elastoméricos, amorfos y ligeramente entrecruzados experimentan grandes deformaciones elásticas.
- Las deformaciones corresponden al desenmarañamiento y al despliegue de las cadenas en respuesta a un esfuerzo aplicado.
- El entrecruzamiento se origina normalmente durante el proceso de vulcanización. Aumentando el entrecruzamiento aumentan el módulo clástico y la resistencia a tracción del polímero.
- Numerosos elastómeros son copolímeros, mientras que los elastómeros de silicona son realmente materiales inorgánicos.

**Cristalización**

- Durante la cristalización de un polímero, las moléculas orientadas al azar en la fase líquida se transforman en !amelas que tienen estructuras moleculares ordenadas y alineadas.

**Fusión**

- La fusión de las regiones cristalinas de un polímero corresponde a la transformación de un material sólido, con cadenas moleculares alineadas en una estructura ordenada, en un líquido viscoso, con estructura al azar.

**Transición vitrea**

- La transición vitrea tiene lugar en las regiones amorfas de los polímeros.
- Este fenómeno corresponde a la transformación gradual de un líquido en un material gomoelástico y, finalmente, en un sólido rígido, por enfriamiento. Al disminuir la temperatura se produce una disminución de la movilidad de los grandes segmentos de las cadenas moleculares.

**Temperaturas de fusión y de transición vitrea**

- Las temperaturas de fusión y de transición vitrea se determinan a partir de las gráficas del volumen específico frente a la temperatura (Figura 15.18).
- Estos parámetros son interesantes para conocer el intervalo de temperaturas de utilización y procesado de un polímero determinado.

**Factores que influyen en la temperaturas de fusión y de transición vitrea**

- Las magnitudes de $T_t$ y de T″ aumenta con la rigidez de la cadena, la cual se incrementa por la presencia de dobles enlaces en la cadena y de grupos voluminosos o polares.
- A pesos moleculares bajos 7} y aumentan al aumentar *M*.

**Tipos de polímeros**

- Un criterio de clasificación de polímeros es en base a su aplicación. De acuerdo con este criterio, los polímeros incluyen plásticos, fibras, recubrimientos, adhesivos, películas, espumas y materiales avanzados.
- Los materiales plásticos constituyen quizá el grupo de polímeros más utilizados, c incluyen: polictilcno (PE), polipropileno (PP), poli(cloruro de vinilo) (PVC), policstircno (PS) y los fiuorocarbonos (CF), resinas epoxi, resinas fenólicas y poliésteres.
- Muchos materiales poliméricos se pueden hilar en fibras y son utilizados principalmente en la industria textil. Las características mecánicas, térmicas y químicas de estos materiales son especialmente críticas.
- Se comentan tres materiales polímeros avanzados: polictilcno de peso molecular ultra elevado (UHMWPE), polímeros de cristal liquido (LCP) y elastómeros termoplásticos (TPE). Estos materiales tienen propiedades extraordinarias y se utilizan para infinidad de aplicaciones de alta tecnología.

## Términos y conceptos importantes

Adhesivo
Elastòmero
Elastòmero termoplàstico
Espuma
Estirado
Fibra
Módulo de relajación
Plástico
Polietileno de peso molecular ultra alto
Polímero de cristal líquido
Temperatura de fusión
Temperatura de transición vitrea
Viscoelasticidad
Vulcanización

## REFERENCIAS


Billmeyer, F. W., Jr., *Textbook of Polymer Science,* 3rd edition, Wiley-lnterscience, New York, 1984.

Brazel, C. S. y S. L. Rosen, *Fundamental Principles of Polymeric Materials,* 3rd edition, Wiley, Hoboken, NJ. 2012.

Carrahcr, C. E., Jr., *Seymour/Carraher's Polymer Chemistry,* 8th edition, CRC Press, Boca Raton, FL, 2010.

*Engineered Materials Handbook,* Vol. 2, *Engineering Plastics,* ASM International, Materials Park. OH. 1988.

Harper, C. A. (Editor). *Handbook of Plastics, Elastomers and Composites,* 4th edition, McGraw-Hill, New York, 2002.

Lakes. R., *Viscoelastic Materials,* Cambridge University Press, New York, 2009.

Landei, R. F. (Editor), *Mechanical Properties of Polymers and Composites.* 2nd edition, Marcel Dekker, New York, 1994.

McCrum, N. G., C. P. Buckley y C. B. Bucknall, *Principles of Polymer Engineering,* 2nd edition, Oxford University Press, Oxford, 1997. Chapters 7-8.

Muccio, E. A., *Plastic Part Technology,* ASM International, Materials Park, OH, 1991.

Ward, I. M. y J. Sweeney, *Mechanical Properties of Solid Polymers,* 3rd edition. Wiley, Chichester, UK, 2013.

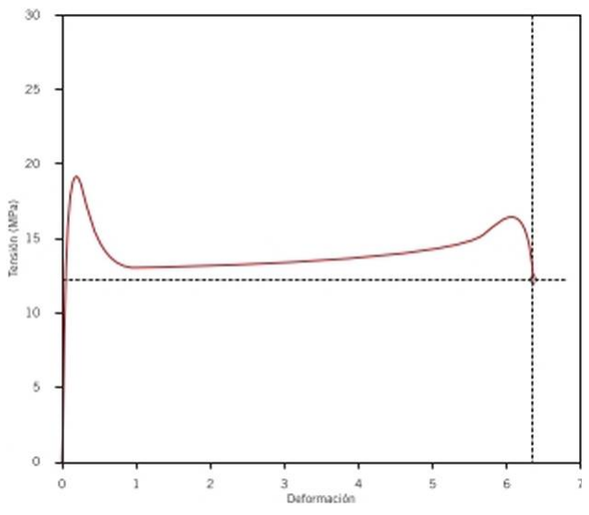

## CUESTIONES Y PROBLEMAS

### *Comportamiento esfuerzo-deformación*

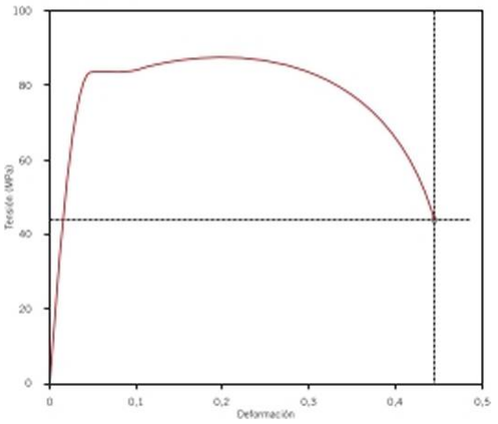
**15.1** **A** partir de la curva tensión-deformación del poli(metacrilato de metilo), PMMA, de la Figura 15.3, determinar el módulo elástico y la resistencia a tracción a temperatura ambiente (20 °C, 293 K) y comparar este valor con el de la Tabla 15.1.

**15.2** Calcular el módulo elástico para los siguientes polímeros, cuyas curvas tensión-deformación se muestran a continuación:

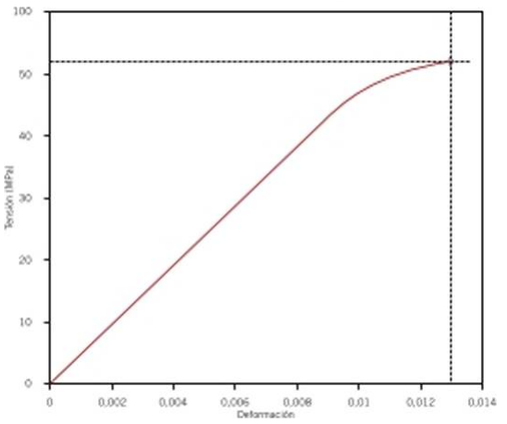
**(a)** Polietileno de alta densidad




**(b)** Nylon




**(c)** Fenol-formaldehído (baquelita)




¿Se pueden comparar estos valores con los recogidos en la Tabla 15.1 para los mismos polímeros?

**15.3** Para el polímero de nylon cuya curva tensión-deformación se muestra en el Problema 2, determinar: (a) el límite elástico y (b) la ductilidad aproximada, en porcentaje de elongación. ¿Se pueden comparar estos valores con los recogidos en la Tabla 15.1 para el nylon?

**15.4** Para el fcnol-formaldchido polímero (baquelita) cuya curva de tensión-deformación se muestra en el Problema 2, determinar:

**(a)** el límite elástico y

**(b)** la ductilidad aproximada, en porcentaje de elongación.

¿Se pueden comparar estos valores con los recogidos en la Tabla 15.1 para el fcnol-formaldchido?

### *Deformación viscoeiástica*

**15.5** Describir brevemente el fenómeno de la viscoelasticidad.

**15.6** Cuando algunos polímeros viscoelásticos se someten a ensayos de relajación de tensiones, el esfuerzo aplicado disminuye con el tiempo según

$$a(r) = (7(0)\ expí\text{--}j \quad (15.5)$$

donde *cr(t)* y (7(0) representan el esfuerzo en función del tiempo y el esfuerzo inicial (tiempo = 0), respectivamente, y *t* y r indican el tiempo transcurrido y el tiempo de relajación; r es una constante característica del material, independiente del tiempo. Una probeta de un polímero viscoelástico, que cumple la Ecuación 15.5, se ha tensionado súbitamente hasta una deformación de 0,6; se ha medido el esfuerzo necesario para mantener constante la deformación, en función del tiempo. Determinar *E,.(* 10) para este material si el nivel de esfuerzo inicial era de 2,8 MPa y ha disminuido a 1,75 MPa después de 60 s.

**15.7** En la Figura 15.23, se representa el logaritmo de frente al logaritmo del tiempo, a varias temperaturas, para el poliisobutileno. Representar gráficamente el log £,.(10) frente a la temperatura y deducir el valor de $T_K$.

**15.8** A partir de las cun as de la Figura 15.5, representar esquemáticamente las curvas deformación tiempo para los siguientes materiales de poliestireno a las temperaturas especificadas:

**(a)** Amorfo a 125 °C

**(b)** Entrecruzado a 160 °C

**(c)** Cristalino a 230 °C

**(d)** Entrecruzado a 50 °C

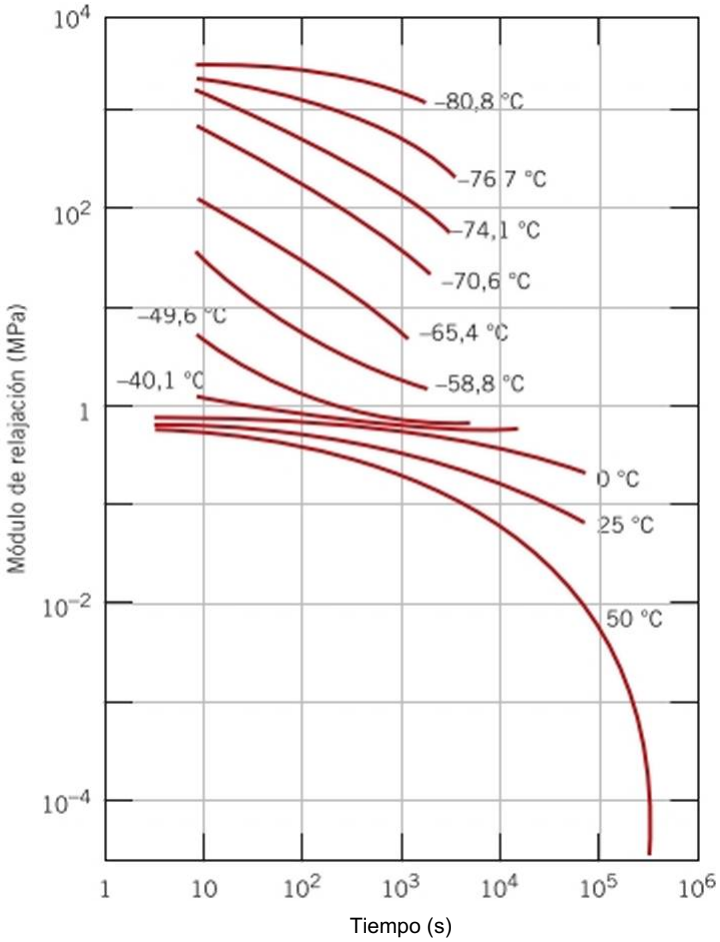



Figura 15.23 Logaritmo del módulo de relajación frente al logaritmo de tiempo para el poliisobutileno entre -80 °C y 50 °C. (Adaptación de E. Catsiff y A. V. Tobolsky, "Stress-Relaxation of Polyisobutylene in the Transition Región[ 1,2]", *J. ColloidSci.,* 10, 377, (1955). Reproducción autorizada por Acadcmic Press, Inc.).

**15.9** **(a)** Comparar los procedimientos para realizar los ensayos de relajación de tensiones y de fluencia viscoeiástica.

**(b)** Citar el parámetro más interesante y cómo se determina en cada uno de estos ensayos.

**15.10** Realizar dos representaciones gráficas del logaritmo del módulo de relajación frente a la temperatura para un polímero amorfo (curva *C* de la Figura 15.8).

**(a)** En uno de estos diagramas, mostrar cómo varía el comportamiento al aumentar el peso molecular.

**(b)** En el otro, indicar cómo varía el comportamiento al aumentar el entrecruzamiento.

### *Fractura de polímeros*
### *Características mecánicas*

**15.11** Citar cinco factores que favorecen la rotura frágil de los polímeros termoplásticos.

**15.12** **(a)** Comparar los límites de fatiga del policstireno (Figura 15.11) y de la fundición de hierro

cuyos datos de fatiga se dan en el Problema 10.20.

**(b)** Comparar la resistencia a la fatiga a $10^6$ ciclos del poli(tereftalato de etileno) (PET, Figura 15.11) y del latón rojo (Figura 10.20).

### *Deformación de polímeros semicristalinos*

**15.13** Explicar el mecanismo de deformación **(a)** elástica en polímeros semicristalinos, (b) plástica en polímeros semicristalinos y (c) elástica en elastómeros.

### *Factores que influyen en las propiedades mecánicas de los polímeros semicristalinos*

**15.14** Explicar brevemente por qué y de qué modo influyen en el módulo clástico de un polímero semicristalino los siguientes parámetros:

**(a)** Peso molecular

**(b)** (irado de cristalinidad

**(c)** Deformación por estirado

**(d)** Recocido de un material no deformado

**(e)** Recocido de un material estirado.

**15.15** Explicar brevemente por qué y de qué modo influyen en el límite elástico de un polímero semicristalino los siguientes parámetros:

**(a)** Peso molecular

**(b)** Grado de cristalinidad

**(c)** Deformación por estirado

**(d)** Recocido de un material no deformado

**15.16** Las temperaturas de ebullición del butano y del isobutano son -0,5 y -12,3 °C, respectivamente. Explicar brevemente este comportamiento en función de sus estructuras moleculares, representadas en la Sección 5.2.

**15.17** La resistencia a tracción y el peso atómico numérico medio para dos materiales de poli(metacrilato de metilo) son los siguientes:

| Resistencia a tracción (MPa) | Peso atómico numérico medio (g/mol) |
|---|---|
| 108 | 40 000 |
| 175 | 60 000 |

Calcular la resistencia a tracción para un material con peso molecular numérico medio de 30000 g/mol.

**15.18** La resistencia a tracción y el peso atómico numérico medio para dos materiales de polietileno son los siguientes:

| Resistencia a tracción (MPa) | Peso atómico numérico medio (g/mol) |
|---|---|
| 90 | 12 700 |
| 160 | 28 500 |

Calcular el peso atómico numérico medio para una resistencia a tracción de 195 MPa.

**15.19** Para cada uno de los siguientes pares de polímeros, hacer lo siguiente: (1) indicar si es posible decidir si un polímero tiene un módulo clástico mayor que el otro; (2) si esto es posible, indicar cuál presenta el mayor valor, justificando la respuesta; y (3) si no es posible, indicar por qué.

**(a)** Copolímero al azar de acrilonitrilo-butadieno con un 10% de lugares posibles entrecruzados; copolímero alternado acrilonitrilo-butadieno con un 5% de lugares posibles entrecruzados.

**(b)** Polipropileno ramificado y sindiotáctico con un grado de polimerización de 5000; polipropileno lineal c isotáctico con un grado de polimerización de 3000.

**(c)** Polietileno ramificado y atáctico con un peso molecular numérico medio de 250000 g/mol; poli(cloruro de vinilo) (PVC) lineal e isotáctico con un peso molecular numérico medio de 200000 g/mol.

**15.20** Para cada uno de los siguientes pares de polímeros, hacer lo siguiente: (1) indicar si es posible decidir si un polímero tiene una resistencia a tracción mayor que el otro; (2) si esto es posible, indicar cuál presenta el mayor valor, justificando la respuesta; y (3) si no es posible, indicar por qué.

**(a)** Policstireno sindiotáctico con un peso molecular numérico medio 600000 g/mol; policstireno atáctico con un peso molecular numérico medio 500000 g/mol.

**(b)** Copolímero al azar de acrilonitrilo-butadieno con un 10% de lugares posibles entrecruzados; copolímero en bloque acrilonitrilo-butadicno con un 5% de lugares posibles entrecruzados.

**(d)** Poliestireno reticulado; polipropileno ligeramente ramificado.

**15.21** Indicar si cabe esperar que la resistencia a tracción del policlorotrifluorctilcno sea mayor, igual o menor que la de un material de politetrafluoretileno con el mismo peso molecular y con el mismo grado de cristalinidad. ¿Por qué?

**15.22** Elaborar un diagrama tensión-deformación y trazar esquemáticamente las curvas correspondientes a los siguientes pares de polímeros (hacer un diagrama para cada par de polímeros):

**(a)** Polipropileno lineal e isotáctico con un peso molecular músico medio de 120000 g/mol; polipropileno lineal y atáctico con un peso molecular músico medio de 100000 g/mol.

**(b)** Poli(cloruro de vinilo) ramificado con un grado de cristal inidad de 3000; poi !(cloruro de vinilo) altamente entrecruzado y con un grado de cristal in idad de 3000.

**(c)** Copolímero al azar poli(estireno-butadieno) con un peso molecular numérico medio de 100000 g/mol y 10% de lugares posibles entrecruzados, ensayado a 20 °C; copolímero al azar poli(cstircno-butadicno) con un peso molecular numérico medio de 120000 g/mol y 15% de entrecruzamiento, ensayado a -85 °C. *Indicación:* El copolímero poli(estireno-butadieno) puede presentar comportamiento elastomérico.

**15.23** Citar las dos características moleculares esenciales de los elastómeros.

**15.24** De los siguientes polímeros, ¿cuáles pueden presentar comportamiento clastomérico y cuáles son tcrmoestablcs a temperatura ambiente? Justificar la respuesta.

**(a)** Resina epoxi con estructura reticulada.

**(b)** Copolímero al azar poli(estireno-butadieno) ligeramente entrecruzado, con una temperatura de transición vitrea de 50- °C.

**(c)** Politetrafluoroetileno ligeramente ramificado y semicristalino, con una temperatura de transición vitrea de 100 °C.

**(d)** Copolímero al azar poli(etileno-propileno), altamente entrecruzado con una temperatura de transición vitrea de 0 °C.

**(e)** Elastòmero termoplàstico con una temperatura de transición vitrea de 75 °C.

**15.25** Se vulcanizan 10 kg de polibutadicno con 5,0 kg de azufre. ¿Qué fracción de los posibles lugares de entrecruzamiento se enlazan con azufre, suponiendo que, como promedio, en cada enlace sólo participan 4,5 átomos de azufre?

**15.26** Calcular el porcentaje en peso de azufre que debe añadirse para completar el entrecruzamicnto de un copolímero alternado cloroprcno-acrilonitrilo, suponiendo que en cada entrecruzamiento participan cinco átomos de azufre.

**15.27** La vulcanización del poliisopreno se realiza con átomos de azufre según la Ecuación 15.4. Si se combina un 57% en peso de azufre con el isopreno, ¿cuántos entrecruzamientos habrá por unidad repetitiva, si se supone que, en promedio, participan seis átomos de azufre en cada entrecruzamiento?

**15.28** Para la vulcanización del poliisopreno, ¿cuánto azufre se debe combinar (% en peso) para asegurar que el 10% de los posibles lugares se entrecrucen? Suponer que, como promedio, intervienen tres átomos de azufre en cada entrecruzamiento.

**15.29** Demostrar, de modo similar a la Ecuación 16.8, cómo se produce la vulcanización de una goma de butadieno.

## *Cristalización*

**15.30** Determinar los valores de las constantes $n$ y $k$ (Ecuación 12.17) para la cristalización del poliisopreno (Figura 15.17) a 180 °C.

## *Temperaturas de fusión y de transición vitrea*

**15.31** Escoger, entre los siguientes polímeros, los más adecuados para fabricar vasos para café caliente: polietilcno, polipropileno, poli(cloruro de vinilo) (PVC), poliéster (PET) y pol ¡carbonato. ¿Porqué?

**15.32** De los polímeros listados en la Tabla 15.2, ¿cuáles son los más apropiados para ser utilizados en un molde de cubitos de hielo? ¿Por qué?

## *Factores que influyen en las temperaturas de fusión y de transición vitrea*

**15.33** Para cada uno de los siguientes pares de polímeros, representar gráficamente e identificar el volumen específico frente a la temperatura en la misma figura, trazando curvas separadas para las partes (a), (b) y (c).

(a) Polipropileno esferulítico con un 25% de cristalinidad y un peso molecular músico medio de 75000 g/mol; policstircno esferulítico con un 25% de cristalinidad y un peso molecular músico medio de 100000 g/mol.

**(b)** Copolímero de injerto (estireno-butadieno) con un 10% de lugares posibles entrecruzados; copolímero al azar (estireno-butadieno) con un 15% de lugares posibles entrecruzados.

**(c)** Polietileno con una densidad de 0,900 g/cm-' y un grado de polimerización de 2500; polietilcno con una densidad de 0,920 g/cm$^3$ y el grado de polimerización de 3000.

**15.34** Para cada uno de los siguientes pares de polímeros, (1) indicar si es posible determinar si un polímero tiene una mayor temperatura de fusión que el otro; (2) deducir, si es posible, cuál de ellos tiene la temperatura de fusión más alta y justificar la respuesta; y (3) si no es posible, indicar por qué.

**(a)** Policstircno isotáctico con una densidad de 1,15 g/cm' y un peso molecular másico medio de 150000 g/mol; policstircno sindiotáctico con una densidad de 1.15 g/cm[1] y un peso molecular másico medio de 125000 g/mol.

**(b)** Polietileno lineal con un grado de polimerización de 6000; polipropileno lineal e isotáctico con un grado de polimerización de 7000.

**(c)** Policstircno ramificado c isotáctico con un grado de polimerización de 5000; polipropileno lineal e isotáctico con un grado de polimerización de 8000.

**15.35** Representar gráficamente cómo el módulo clástico de un polímero amorfo depende de la temperatura de transición vitrea. Suponer que el peso molecular se mantiene constante.

### *Eiastómeros*
### *Fibras*
### *Aplicaciones diversas*

**15.36** Explicar brevemente la diferencia, a nivel de química molecular, entre los polímeros de silicona y otros materiales poliméricos.

**15.37** Citar dos características importantes de los polímeros que se utilizan para fabricar fibras.

**15.38** Citar cinco características importantes de los polímeros que se utilizan para fabricar películas delgadas.

## CUESTIONES DE DISEÑO

**15.D1** **(a)** Enumerar algunas ventajas c inconvenientes en la utilización de materiales poliméricos transparentes para lentes de gafas.

**(b)** Citar cuatro propiedades (además de la transparencia) que son importantes para esta aplicación.

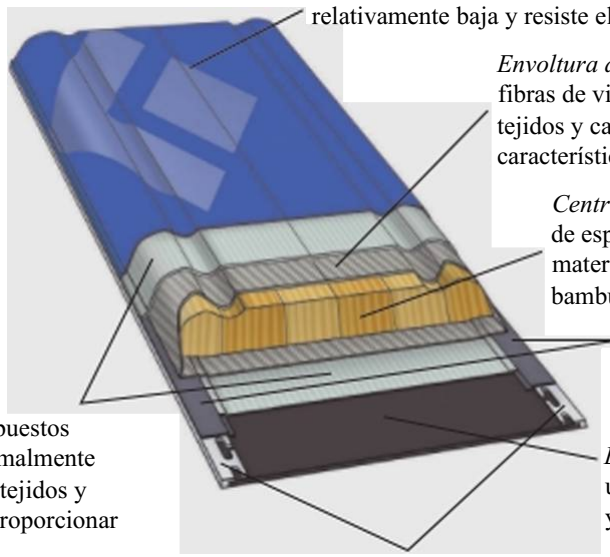
**(c)** Indicar tres polímeros que pueden utilizarse para la elaboración de lentes de gafas y, a continuación, tabular valores de las propiedades indicadas en la parte (b) para estos tres materiales.

**15.D2** Escribir un ensayo sobre materiales poliméricos que se utilizan en el envasado de productos alimenticios y bebidas. Incluir una lista de las características generales requeridas de los materiales que se utilizan para estas aplicaciones. A partir de aquí, citar un material específico que se utilice en tres tipos de contenedores diferentes y la justificación de cada elección.

**15.D3** Escribir un ensayo sobre la sustitución de componentes metálicos del automóvil por polímeros y materiales compuestos. Abordar las siguientes cuestiones: (1) ¿Qué componentes de automoción (por ejemplo, cigüeñal) se pueden sustituir por polímeros o materiales compuestos? (2) Específicamente, qué materiales (por ejemplo, polietileno de alta densidad) se están utilizando ahora? (3) ¿Cuáles son los razones de estas sustituciones?

# capítulo 16 Materiales compuestos

Cortesía de Black Diamond Equipment, Ltd.




*(a)*

(a) El esquí moderno es una estructura de material compuesto relativamente compleja. En esta ilustración, se muestran los distintos componentes en una sección transversal de un esquí de alto rendimiento. Se indica la función de cada componente así como el material utilizado en su construcción.
(£>) Fotografía de una instantánea de práctica de esquí sobre nieve en polvo.

*(b)*

## ¿POR QUÉ ESTUDIAR *Materiales compuestos?*

Con el conocimiento de los diversos tipos de materiales compuestos o composites, y comprendiendo la relación de su comportamiento con las características, cantidades relativas, geometría/distribución y propiedades de las fases constituyentes, es posible diseñar materiales con combinaciones de propiedades que son mejores que las que se pueden encontrar en cualquier aleación metálica, cerámico monolítico o material polimèrico. Por ejemplo, en el Ejemplo de Diseño 16.1, se comenta cómo un eje tubular está diseñado para que cumpla unos requisitos de rigidez especificados.

Objetivos de aprendizaje
Después de estudiar este capítulo, se debería poder hacer lo siguiente:

1. Nombrar los cuatro grupos principales de materiales compuestos o composites y citar los rasgos distintivos de cada uno.
2. Citar la diferencia entre mecanismos de refuerzo para composites de partículas grandes y composites con dispersión de partículas.
3. Distinguir los tres tipos diferentes materiales compuestos reforzados con fibra en función de la longitud y orientación de las fibras, y comentar las distintas características mecánicas para cada tipo.
4. Calcular el módulo longitudinal y la resistencia longitudinal para un material compuesto reforzado por fibras continuas y alineadas.
5. Calcular la resistencia longitudinal para materiales compuestos con fibra discontinua y alineada.
6. Citar los tres tipos de refuerzo con fibras más comunes utilizados en materiales compuestos de matriz polimérica y, para cada uno, comentar las características deseables y las limitaciones.
7. Citar las características deseables de los compuestos de matriz metálica.
8. Indicar la razón principal para la creación de materiales compuestos de matriz cerámica.
9. Nombrar y describir brevemente las dos subclasificaciones de materiales compuestos estructurales.

## 16.1 INTRODUCCIÓN

A mediados del siglo xx, con la fabricación de materiales con múltiples fases deliberadamente diseñadas y desarrolladas, tales como polímeros reforzados con fibra de vidrio, aparecieron los materiales compuestos o composites como un grupo distinto en la clasificación de materiales. Aunque los materiales multifásicos, como la madera, los ladrillos de arcilla reforzada con paja, las conchas marinas e incluso algunas aleaciones como el acero, ya se conocían miles de años atrás, el reconocimiento de este nuevo concepto de la combinación de materiales diferentes durante la fabricación condujo a la identificación de materiales compuestos como un nuevo grupo, separado de metales, cerámicos y polímeros. Este concepto de materiales compuestos multifasc ofrece oportunidades interesantes para el diseño de una gran variedad de materiales con combinaciones de propiedades que no podrían ser satisfechas por ninguno de los materiales monolíticos[1] convencionales tales como aleaciones metálicas, materiales cerámicos y materiales poliméricos.

Se necesitan materiales con propiedades específicas y poco comunes para determinadas aplicaciones de alta tecnología, tales como las que se encuentran en los sectores espaciales, subacuáticos, bioingeniería y en transportes. Por ejemplo, la ingeniería aeronáutica persigue materiales estructurales que tengan bajas densidades pero que sean rígidos y resistentes a la abrasión, a los impactos y a la corrosión. Esta combinación de características es formidable. Entre los materiales monolíticos, los materiales fuertes son relativamente densos; un aumento de la resistencia o de la rigidez generalmente origina una disminución de la tenacidad.

Las combinaciones de propiedades de los materiales y sus intervalos de valores se han ampliado y se siguen ampliando mediante el desarrollo de materiales compuestos. En términos generales, se considera que un material compuesto es un material multifase

[1]El termino *monolítico* hace referencia a un material que tiene una microcstructura continua y uniforme y que se forma a partir de un solo material; asimismo, puede estar presente más de un microconstituycntc. En contraste, la microcstructura de un material compuesto no es uniforme, es discontinua y tiene múltiples fases, ya que es una mezcla de dos o más materiales distintos.

principio de acción combinada

que conserva una proporción significativa de las propiedades de las fases constituyentes, de manera que presenta la mejor combinación posible. De acuerdo con este principio de acción combinada, las mejores propiedades se obtienen por la combinación razonada de dos o más materiales diferentes. Muchos materiales compuestos tienen propiedades excepcionales.

En otros capítulos ya se han comentado algunos tipos de materiales compuestos, entre ellos las aleaciones metálicas multi fásicas y algunos cerámicos y polímeros. Por ejemplo, los aceros perlíticos (Sección 11.19) tienen una microestructura que consiste en capas alternas de ferrita *a* y cementita (Figura 11.63). La fase ferrítica es blanda y dúctil, mientras que la cementita es dura y muy frágil. Las características mecánicas combinadas de la perlita (ductilidad y resistencia razonablemente elevadas) son superiores a las de cada una de las fases constituyentes. Existen compuestos naturales, como por ejemplo la madera, que consiste en fibras de celulosa flexibles embebidas en un material rígido llamado lignina. El hueso es un compuesto formado por colágeno, una proteína resistente pero blanda, y por apatito, mineral duro y frágil.

En este contexto, un material compuesto es un material multifase *obtenido artificialmente,* en oposición a los que se encuentran en la naturaleza. Además, las fases constituyentes deben ser químicamente distintas y deben estar separadas por una intercara.

Desde la ciencia e ingeniería de materiales, a la hora de diseñar materiales compuestos se han combinado determinados metales, cerámicos y polímeros para producir una nueva generación de materiales extraordinarios. La mayoría de los compuestos se han creado para mejorar la combinación de propiedades mecánicas tales como rigidez, tenacidad y resistencia a temperatura ambiente y a elevada temperatura.

matriz

fase dispersa

Los materiales compuestos, la gran mayoría, están formados por dos fases; una, llamada matriz, es continua y rodea a la otra fase, denominada fase dispersa. Las propiedades de los compuestos están en función de las propiedades de las fases constituyentes, de sus proporciones relativas y de la geometría de la fase dispersa. La *geometría de la fase dispersa* en este contexto hace referencia a la forma, el tamaño, la distribución y la orientación de las partículas; estas características están representadas en la Figura 16.1.

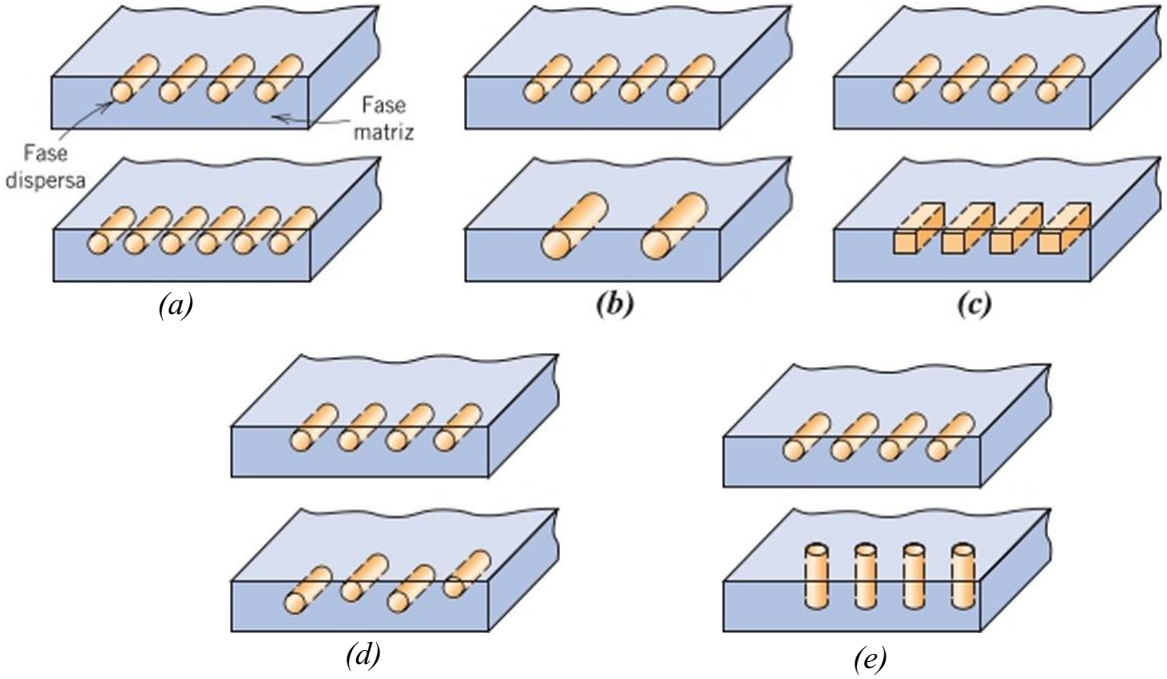



Figura 16.1 Representaciones esquemáticas de diversas características geométricas y espaciales de partículas en fase dispersa que repercuten en las propiedades de los materiales compuestos: *(a)* concentración, *(b)* tamaño, (c) forma, (</) distribución y (<?) orientación. (De Richard A. Flinn y Paul K. Trojan, *Engineering Materials and Their Applications,* 4ª edición. Copyright © 1990 por John Wiley & Sons, Inc. Reproducción autorizada por John Wilcy & Sons. Inc.).

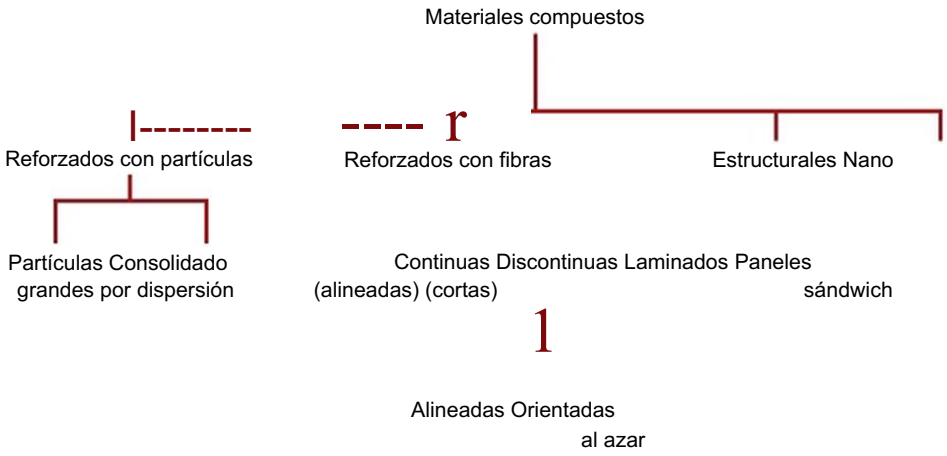



Figura 16.2 Clasificación esquemática de los materiales compuestos comentados en este capítulo.

La Figura 16.2 muestra un esquema simple para clasificar los materiales compuestos que, en esencia, consta de cuatro divisiones: compuestos reforzados con partículas, reforzados con fibras, estructurales y nanocompuestos. La fase dispersa de los compuestos reforzados con partículas es *equiaxial* (es decir, las dimensiones de las partículas son aproximadamente iguales en todas las direcciones); la fase dispersa de los compuestos reforzados con fibras tiene la geometría de una fibra (relación longitud-diámetro elevada). Los compuestos estructurales son materiales multicapa, diseñados para tener baja densidad y una elevada integridad estructural. En los materiales nanocompuestos las dimensiones de las partículas de fase dispersa son del orden de nanómetros. El contenido de este capítulo está organizado según este esquema de clasificación.

# Materiales compuestos reforzados con partículas

material compuesto con partículas grandes

material compuesto consolidado por dispersión

Los materiales compuestos reforzados con partículas se subdividen en compuestos con partículas grandes y compuestos consolidados por dispersión (Figura 16.2). Esta distinción se fundamenta en el mecanismo de consolidación o de refuerzo. El término *grande* se utiliza para indicar que las interacciones matriz-partícula no se limitan al nivel atómico o molecular, sino que, más bien, se utiliza la mecánica de medios continuos. En la mayoría de los materiales compuestos la fase dispersa es más dura y resistente que la matriz y las partículas de refuerzo tienden a restringir el movimiento de la matriz en las proximidades de cada partícula. En esencia, la matriz transfiere parte del esfuerzo aplicado a las partículas, las cuales soportan una parte de la carga. El grado de refuerzo o de mejora del comportamiento mecánico depende de la fuerza de cohesión en la intercara matriz-partícula.

Las partículas de los materiales compuestos consolidados por dispersión normalmente son mucho más pequeñas: los diámetros están entre 10 y 100 nm. Las interacciones matriz-partícula que conducen a la consolidación, ocurren a nivel atómico o molecular. El mecanismo de la consolidación es similar al del endurecimiento por precipitación comentado en la Sección 17.7. Mientras la matriz soporta la mayor parte de la carga aplicada, las pequeñas partículas dispersas dificultan o impiden el desplazamiento de dislocaciones. De este modo se restringe la deformación plástica de tal manera que aumenta el límite clástico, la resistencia a tracción y la dureza.

## 16.2 MATERIALES COMPUESTOS CON PARTÍCULAS GRANDES

Algunos materiales poliméricos a los que se ha añadido una carga de relleno (Sección 17.13) son realmente materiales compuestos con partículas grandes. En este caso, el material de relleno (o carga) modifica o mejora las propiedades del material base o sustituye una parte del volumen del polímero (más caro) por un material más económico (la carga).

Un material compuesto de partículas grandes es el hormigón formado por cemento (matriz) y arena o grava (partículas). El hormigón se comenta en una sección siguiente.

Las partículas pueden tener una gran variedad de geometrías pero suelen presentar aproximadamente las mismas dimensiones en todas direcciones (equiaxialcs). El refuerzo es tanto más efectivo cuanto más pequeñas sean las partículas y cuanto mejor distribuidas estén en la matriz. Además, la fracción de volumen de las dos fases influye en el comportamiento: las propiedades mecánicas aumentan al incrementarse el contenido de partículas. Se formulan dos expresiones matemáticas para relacionar el módulo elástico con la fracción de volumen de las fases constituyentes de un material compuesto de dos fases. Las ecuaciones de la regla de las mezclas predicen que el valor del módulo clástico estará comprendido entre un máximo

regla de las mezclas

Expresión del módulo clástico superior de un material compuesto bifásico

(16.1)

y un mínimo

Expresión del módulo elástico inferior de un material compuesto bifásico

$$E_c(l) = \frac{p}{V_m/E_p + V_p/E_m} \quad F \tag{16.2}$$

En estas expresiones, $E$ y L representan el módulo clástico y la fracción de volumen, respectivamente, mientras que los subíndices $c\ m\ y\ p$ significan material compuesto, matriz y fase de partículas. En la Figura 16.3 se representan dos curvas con los valores superiores e inferiores de $E_c$ frente a $V_p$ para un material compuesto cobre-tungsteno, con matriz de cobre y partículas de tungsteno; los valores experimentales están comprendidos entre las dos curvas. En la Sección 16.5 se deducen ecuaciones similares a 16.1 y 16.2 para compuestos reforzados con fibras.

Todos los materiales (metales, polímeros y cerámicas) se pueden combinar para fabricar materiales compuestos con partículas grandes. Los cermets son un ejemplo de material compuesto metal-cerámica. Los cermets más comunes son los carburos cementados, compuestos por partículas extremadamente duras de carburos cerámicos refractarios como carburo de tungsteno (WC) o carburo de titanio (TiC), embebidos en una matriz metálica de cobalto o níquel. Estos compuestos encuentran gran aplicación como herramientas de corte para aceros endurecidos. Las partículas duras de carburos aportan el efecto cortante a la superficie, pero, al ser extremadamente frágiles, ellas solas no soportarían los extraordinarios esfuerzos de corte. La tenacidad se aumenta incluyendo estas partículas en una

cermet

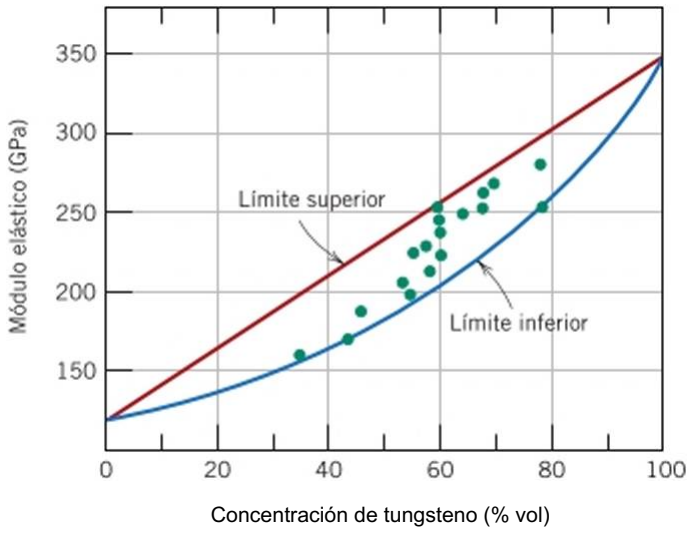
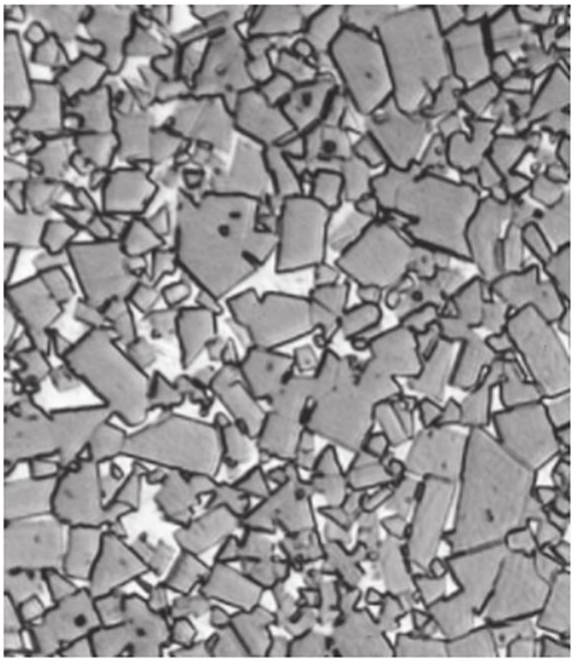
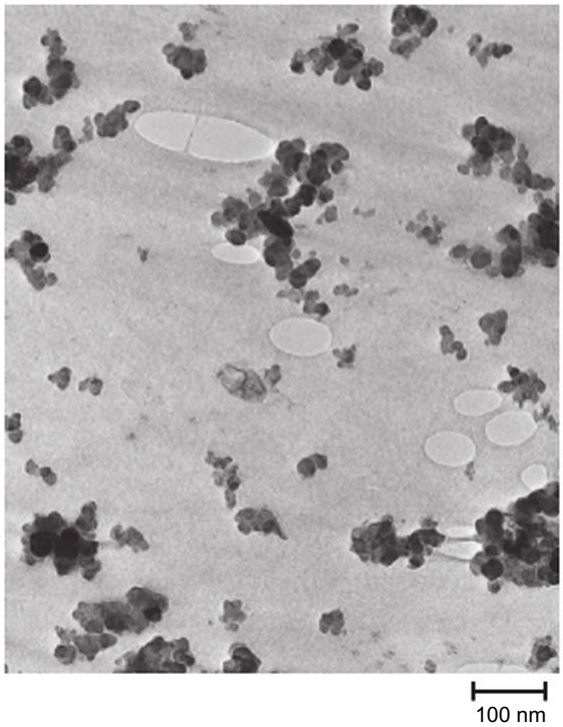



Figura 16.3 Módulo elástico en función del porcentaje de volumen de tungsteno en un material compuesto con partículas dispersas de tungsteno en una matriz de cobre. Los valores de los límites superior c inferior se han obtenido según las Ecuaciones 16.1 y 16.2. Se incluyen datos experimentales (puntos). (Reproducción autorizada por R. H. Krock, *ASTMProceedings,* Vol. 63, 1963. Copyright ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, West Conschohocken, PA19428).




Cortesía de Carboloy Systems Department, General Electric Company

Figura 16.4 Fotomicrografía de un carburo cementado WC-Co. La superficie clara corresponde a la matriz de cobalto; las regiones oscuras son las partículas de carburo de tungsteno. xlOO.




Cortesía de Goodyear Tire & Rubber Company

Figura 16.5 Micrografía electrónica mostrando partículas esféricas de negro de humo que actúan de refuerzo en el caucho sintético de un neumático. Las áreas que parecen marcas de agua corresponden a pequeñas burbujas de aire retenidas en el caucho. *80000.

matriz metálica dúctil, que las aísla y previene la propagación de grietas entre partículas. La matriz y las partículas tienen carácter refractario para resistir las altas temperaturas generadas por la acción del corte de materiales extremadamente duros. Ningún material simple es capaz de reunir la combinación de propiedades de los ccrmcts. La fracción de la fase de partículas puede representar más del 90% en volumen, de este modo se maximiza la acción abrasiva del compuesto. En la Figura 16.4 se muestra una fotomicrografía de una pieza de carburo cementado, WC-Co.

Los elastómeros y los plásticos se refuerzan habitualmente con otros materiales en forma de partículas. La utilidad de los cauchos modernos se vería seriamente restringida si no estuvieran reforzados con partículas tales como el *negro de humo.* El negro de humo consiste en partículas muy pequeñas y esencialmente esféricas de carbono producidas por la combustión incompleta de gas natural o de petróleo en una atmósfera con deficiencia de aire. La adición de este material, extremadamente barato, al caucho vulcanizado aumenta la tenacidad y la resistencia a tracción, a torsión y al desgaste. Los neumáticos para coches contienen del 15 al 30% en volumen de negro de humo. El efecto reforzante del negro de humo se alcanza utilizando partículas de tamaño relativamente pequeño, con diámetros comprendidos entre 20 y 50 nm, que deben estar uniformemente distribuidas en el caucho y formar una unión fuerte con la matriz. Como partículas de refuerzo se utilizan otros materiales (p. ej., sílice) que son menos efectivos porque no se genera la interacción especial partícula-matriz antes comentada. En la Figura 16.5 se muestra una micrografía electrónica de un caucho reforzado con negro de humo.

## Hormigón

hormigón

El hormigón es un material compuesto de partículas grandes en el cual tanto la fase matriz, como la fase dispersa son cerámicas. Debido a que los términos *hormigón* y *cemento* se suelen utilizar indistintamente conviene comentar la diferencia existente entre ambos. En

sentido amplio, el término hormigón se refiere a un material compuesto formado por un agregado de partículas unidas entre sí mediante cemento. Los dos tipos de hormigón más utilizados son los constituidos por partículas de grava y arena unidas mediante cementos Portland o asfáltico. El hormigón asfáltico se suele utilizar para pavimentos, mientras que el hormigón Portland se emplea extensamente como material para la construcción de edificios. A continuación se trata este último.

### *Hormigón de cemento Portland*

Los ingredientes del hormigón de cemento Portland son: el cemento Portland, un agregado fino (arena), un agregado grueso (grava) y agua. La fabricación y el mecanismo de fraguado del cemento Portland se comentan brevemente en la Sección 14.15. Las partículas agregadas actúan como material de relleno para disminuir el precio total del hormigón, dado que son baratas respecto al precio del cemento. Los ingredientes se deben añadir en las correctas proporciones para conseguir la óptima resistencia y manejabilidad del hormigón. La densidad del conjunto cemento-agregados y el buen contacto de las intercaras se logran con partículas de diferentes tamaños; las partículas finas de arena ocupan los espacios vacíos entre las partículas de grava. Estos agregados de partículas suelen ocupar entre el 60% y el 80% del volumen total. La cantidad de pasta cemento-agua debe ser suficiente para cubrir todas las partículas de arena y de grava después de la mezcla. La unión completa entre el cemento y las partículas de agregados depende de la adición de agua en la proporción adecuada. La deficiencia de agua se traduce en una unión incompleta y el exceso favorece la porosidad; en ambos casos, la resistencia final es menor que la óptima.

El carácter de las partículas agregadas es de capital importancia. Por un lado, la distribución de tamaños de los agregados influye en la cantidad necesaria de pasta ccmcnto-agua, y, por otro lado, las superficies del agregado deben estar limpias de arcilla, que dificultaría la formación de una buena unión en la superficie de las partículas.

El hormigón de cemento Portland es el material más utilizado en la construcción, principalmente porque se puede preparar “in situ” y endurece a temperatura ambiente, incluso sumergido en agua. Sin embargo, como material estructural presenta algunos inconvenientes y limitaciones. Como la mayoría de los materiales cerámicos, el hormigón de cemento Portland es relativamente poco resistente y extremadamente frágil; su resistencia a tracción es de 10 a 15 veces menor que su resistencia a compresión. Además, las grandes estructuras de hormigón pueden experimentar considerables dilataciones y contracciones con las fluctuaciones de temperatura. Asimismo, el agua penetra a través de los poros externos y puede provocar grietas durante las estaciones frías como consecuencia de los ciclos de congelación-descongelación. La mayoría de estos inconvenientes se pueden eliminar o reducir con la incorporación de refuerzos o mediante la incorporación de aditivos.

### *Hormigón armado*

La resistencia del hormigón de cemento Portland aumenta con un refuerzo adicional. Esto se consigue normalmente con la introducción de tubos, barras, alambres o malla de acero en el cemento fresco antes del fraguado. Este material se denomina hormigón armado. El refuerzo permite soportar mayores esfuerzos a tracción, a compresión y a cizalladura por parte de las estructuras consolidadas. Y aun cuando se generan grietas en el hormigón, se mantiene un considerable efecto de refuerzo.

hormigón armado

El material de refuerzo más utilizado es el acero, ya que su coeficiente de dilatación térmica es parecido al del hormigón. Además, dentro del cemento el acero es resistente a la corrosión y adquiere una unión cohesiva relativamente fuerte con el hormigón fraguado. La adherencia mejora considerablemente si el acero utilizado presenta superficies arrugadas, ya que se facilita un mayor grado de acoplamiento mecánico.

El hormigón de cemento Portland también se puede reforzar mezclando el hormigón reciente con fibras de materiales de alto módulo elástico, tales como vidrio, acero, nylon y

polietileno. Al utilizar este tipo de refuerzos se debe prestar especial atención a la mezcla, ya que algunos materiales fibrosos se deterioran rápidamente en un ambiente de cemento. Otra técnica de refuerzo para aumentar la resistencia del hormigón consiste en introducir esfuerzos de compresión residual para aumentar la resistencia del hormigón; el material resultante se denomina hormigón pretensado. Este procedimiento utiliza una característica de los cerámicos frágiles: normalmente son más resistentes a compresión que a tracción. De este modo, para romper un componente de hormigón pretensado se debe aplicar una fuerza a tracción superior a la magnitud de la fuerza compresiva residual.

**hormigón prctcnsado**

En la fabricación de hormigón prctcnsado se utilizan alambres de acero colocados dentro del molde y sometidos a un elevado esfuerzo de tracción, que permanece constante. Después del fraguado y del endurecimiento del hormigón se elimina el esfuerzo aplicado. Así, los alambres se contraen y someten la estructura a un estado de compresión porque el esfuerzo se transmite al hormigón mediante las uniones alambre-hormigón recién formadas.

Otro procedimiento, que aplica esfuerzos en el hormigón después de fraguado y endurecido, es el llamado *postensado.* En el interior y a través de la cavidad donde más tarde se colocará el hormigón se instalan láminas metálicas o tubos de caucho. Después de que el hormigón ha fraguado, se colocan varillas de acero a través de los tubos y se aplican esfuerzos mediante gatos hidráulicos colocados en la pared de la estructura. De nuevo, un esfuerzo de compresión se impone a la pieza de hormigón, esta vez mediante gatos hidráulicos. Finalmente, los espacios vacíos de los tubos de caucho se llenan con hidróxido cálcico para proteger las varillas de la corrosión.

El hormigón pretensado puede tener alta calidad, bajo nivel de contracción y baja velocidad de fluencia; generalmente se utiliza para construir carreteras y puentes.

## 16.3 MATERIALES COMPUESTOS CONSOLIDADOS POR DISPERSIÓN DE PARTÍCULAS

La resistencia y la dureza de los metales y aleaciones pueden incrementarse mediante la dispersión uniforme de finas partículas de material muy duro c inerte en cantidades correspondientes a varios porcentajes en volumen. La fase dispersa puede ser metálica o no metálica, si bien generalmente se utilizan óxidos. El mecanismo del aumento de resistencia se produce por las interacciones entre las partículas y las dislocaciones que circulan por la matriz, en un mecanismo análogo al de endurecimiento por precipitación. El aumento de resistencia por dispersión no es tan pronunciado como el endurecimiento por precipitación; sin embargo, el incremento de resistencia se mantiene a temperaturas elevadas durante prolongados períodos de tiempo, gracias a que las partículas dispersas se han escogido por su falta de reactividad con la fase matriz. En cambio, en las aleaciones endurecidas por precipitación, el incremento de resistencia desaparece por tratamiento térmico como consecuencia del crecimiento del precipitado o de la disolución de la fase precipitada.

La resistencia de las aleaciones de níquel a temperaturas elevadas aumenta significativamente con la adición de un 3% vol de óxido de torio o loria ($ThO_2$) en forma de finas partículas dispersadas; este material se conoce como *níquel con tocia dispersa* (o TD). El mismo efecto se produce en el sistema aluminio-óxido de aluminio. En la matriz metálica de aluminio se dispersan escamas extremadamente pequeñas (0,1 a 0,2 pm de espesor) de aluminio rccubicrtas de una película muy fina y bien adherida de alúmina; este material se denomina *polvo de aluminio sintetizado* (SAP).

*Autoevaluación 16.1* Citar la diferencia general en el mecanismo de endurecimiento de los materiales compuestos con partículas grandes y los consolidados por dispersión.

(Respuesta en www.reverte.com/microsites/callister2e).

# Materiales compuestos reforzados con fibras

material compuesto reforzados con fibras

resistencia específica

módulo específico

Tecnológicamente, los materiales compuestos más importantes son los que contienen fases dispersas en forma de fibras. A menudo se diseñan materiales compuestos reforzados con fibras con la finalidad de conseguir elevada resistencia y rigidez con baja densidad. Estas características se expresan mediante los parámetros de resistencia específica y de módulo específico, que corresponden, respectivamente, a los cocientes entre la resistencia a la tracción y la densidad, y entre el módulo clástico y la densidad. Seleccionando materiales de baja densidad, tanto para la matriz como para las fibras, se obtienen compuestos reforzados con fibras que tienen valores de resistencia y módulo elástico específicos excepcionalmente elevados.

Los materiales compuestos reforzados con fibras se subclasifican por la longitud de éstas (Figura 16.2). En el caso de fibras coilas, éstas suele ser demasiado cortas para conseguir un aumento de resistencia aprcciablc.

## 16.4 INFLUENCIA DE LA LONGITUD DE LA FIBRA

Las características mecánicas de compuestos reforzados con fibras dependen no sólo de las propiedades de la fibra, sino también del grado en que la carga aplicada se transmite a la fibra por medio de la fase matriz. En este proceso de transmisión de carga es muy importante la magnitud de la unión en la intercara matriz-fibra. Al aplicar un esfuerzo de tracción, la unión matriz-fibra cesa en los extremo de la fibra y en la matriz se genera un patrón de deformación como el que se muestra en la Figura 16.6, es decir, en los extremos de la fibra no hay transmisión de carga desde la matriz.

Existe una longitud de fibra crítica para garantizar que ésta contribuya a aumentar la resistencia y la rigidez del material compuesto. Esta longitud critica $l_c$ depende del diámetro de la fibra *d,* de la resistencia a tracción de la fibra rf y de la resistencia de la unión matriz-fibra (resistencia a la cizalladura de la matriz) $r_c$, de acuerdo con

La longitud critica de la fibra depende de la resistencia y del diámetro de la fibra y de la resistencia de la unión fibra-matriz (o resistencia de la matriz al cizallamiento)

$$lc = \frac{a''¡d}{2r} \tag{16.3}$$

La longitud critica de algunas combinaciones de matriz-fibra de vidrio y de carbono es del orden de 1 mm, que equivale a entre 20 y 150 veces el diámetro de la fibra.

Cuando se aplica un esfuerzo igual a a una fibra que tiene una longitud crítica, los resultados del perfil tensión-posición se muestran en la Figura 16.7#; así pues, la carga máxima sólo se consigue en el centro del eje de la fibra. Si la longitud / de la fibra se incrementa, el refuerzo de la fibra es más efectivo, como se indica en la Figura 16.7/;, que muestra la posición tensión-posición axial para / > /$_c$ cuando el esfuerzo aplicado equivale a la resistencia de la fibra. La Figura 16.7c muestra el perfil tensión-posición para / < $l_c$.

Las fibras que cumplen / » $l_c$ (normalmente / > 15/$_c$.) se denominan *continuas,* y las fibras de menor longitud se denominan *discontinuas* o*fibras cortas.* En las fibras discontinuas de longitud significativamente menor que /$_r$, la matriz se deforma alrededor de la fibra

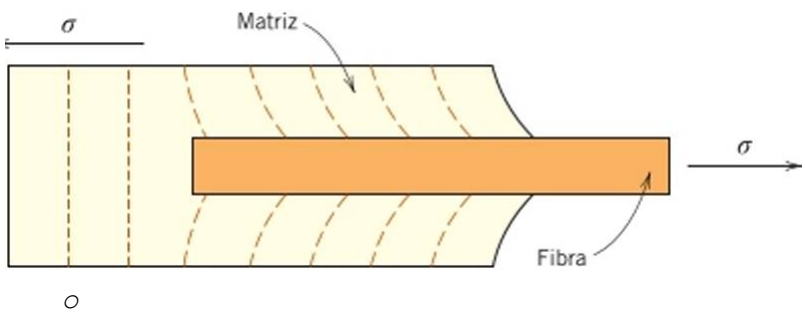



Figura 16.6 Modelo de deformación en una matriz que rodea a una fibra sometida a esfuerzos de tracción.

o

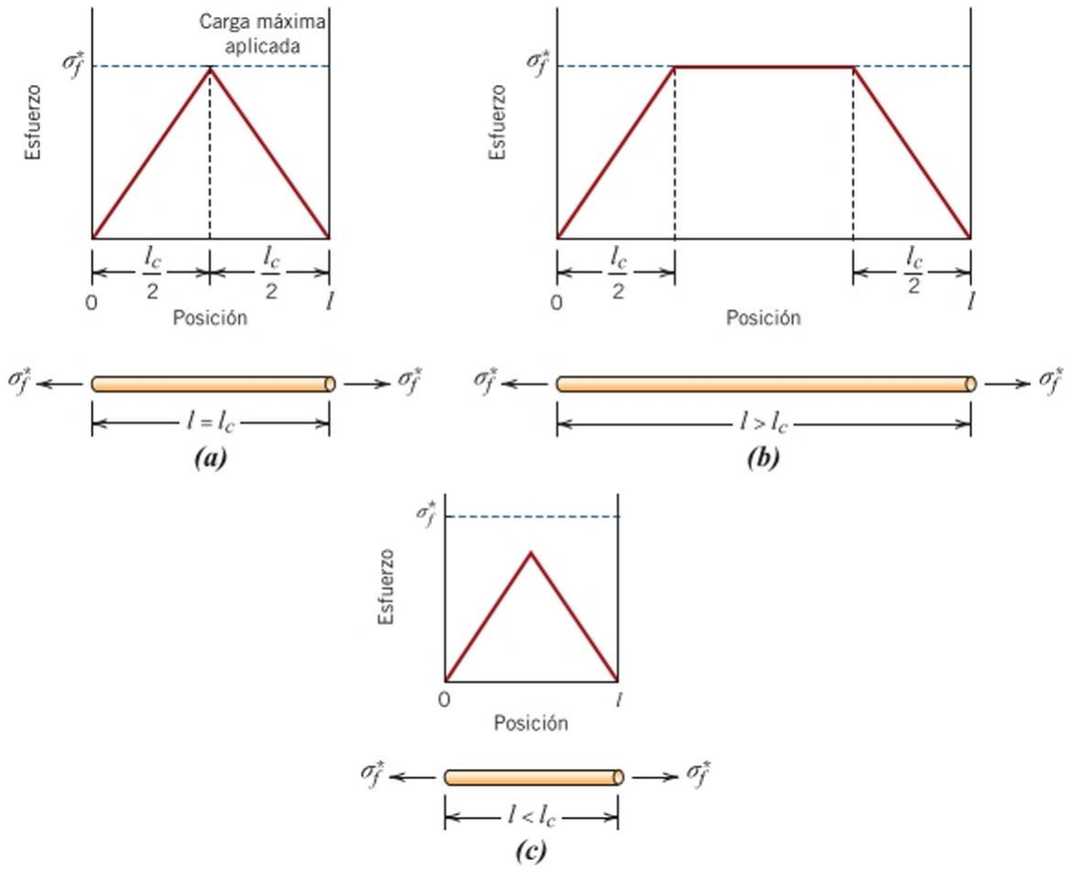



**Figura 16.7**
Perfiles de esfuerzo-posición cuando la longitud de la fibra / *(a)* es igual a la longitud crítica $l_c$, *(b)* es mayor que la longitud crítica y (<?) es menor que la longitud crítica en un material compuesto reforzado con fibras y sometido a un valor de esfuerzo de tracción igual al de la resistencia a tracción de la fibra «*.

de modo que apenas existe transferencia del esfuerzo y el efecto de refuerzo de la fibra es insignificante. Esencialmente, estos materiales compuestos son similares a los reforzados con partículas descritos anteriormente. Para que el efecto reforzante de las fibras sobre los materiales compuestos sea significativo, las fibras deben ser continuas.

## 16.5 INFLUENCIA DE LA ORIENTACIÓN Y CONCENTRACIÓN DE LAS FIBRAS

La disposición u orientación relativa de las fibras, la concentración y su distribución influyen radicalmente en la resistencia y en otras propiedades de los materiales compuestos reforzados con fibras. Con respecto a la orientación, existen dos situaciones extremas: (1) alineación paralela de los ejes longitudinales de las fibras, en una única dirección y (2) alineación al azar. Las fibras continuas normalmente se alinean (Figura 16.8«), mientras que las fibras discontinuas pueden estar alineadas (Figura 16.8Z>), orientadas al azar (Figura 16.8c) o alineadas parcialmente. Las mejores propiedades de los materiales compuestos se consiguen con la distribución uniforme de la fibra.

### Materiales compuestos con fibras continuas y alineadas

#### *Relación tensión-deformación a tracción. Carga longitudinal*

La respuesta mecánica de este tipo de compuestos depende de varios factores, entre ellos la relación tensión-deformación de las fases fibra y matriz, las fracciones de volumen de cada fase y la dirección de aplicación del esfuerzo o de la carga. Además, las propiedades de un compuesto con fibras alineadas tienen carácter altamente anisotrópico, esto es, dependen notablemente de la dirección en que se miden. En primer lugar conviene considerar la deformación de este tipo de compuestos originada por un esfuerzo aplicado a lo largo de la dirección de alineación de las fibras, o dirección longitudinal, como indica la (Figura 16.8«).

dirección longitudinal

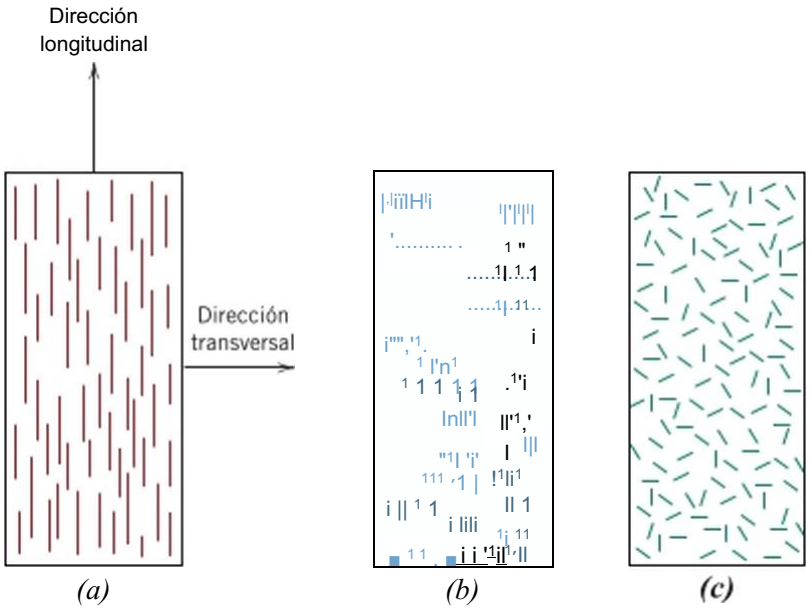



Figura 16.8 Representaciones esquemáticas de compuestos reforzados con fibras *(a)* continuas y alineadas, *(b)* discontinuas y alineadas y (c) discontinuas y orientadas al azar.

Para empezar, se supone que las curvas tensión-deformación para las fases fibra y matriz son las representadas esquemáticamente en la Figura 16.9«; en este tratamiento se considera que la fibra es muy frágil y que la fase matriz es razonablemente dúctil. También se indican en esta figura los valores de resistencia a rotura de la fibra y de la matriz, a* y «,*, respectivamente, y sus correspondientes deformaciones a rotura, rf y *f**. Además, se supone que t* > rf, que es lo habitual.

En la Figura 16.9/? se ilustra la curva a tracción uniaxial tensión-deformación de un compuesto reforzado con fibras; también se incluyen las curvas correspondientes a la fibra y a la matriz en este mismo ensayo, para poder comparar comportamientos. En la etapa inicial (Etapa I) tanto las fibras como la matriz se deforman elásticamente y, normalmente,

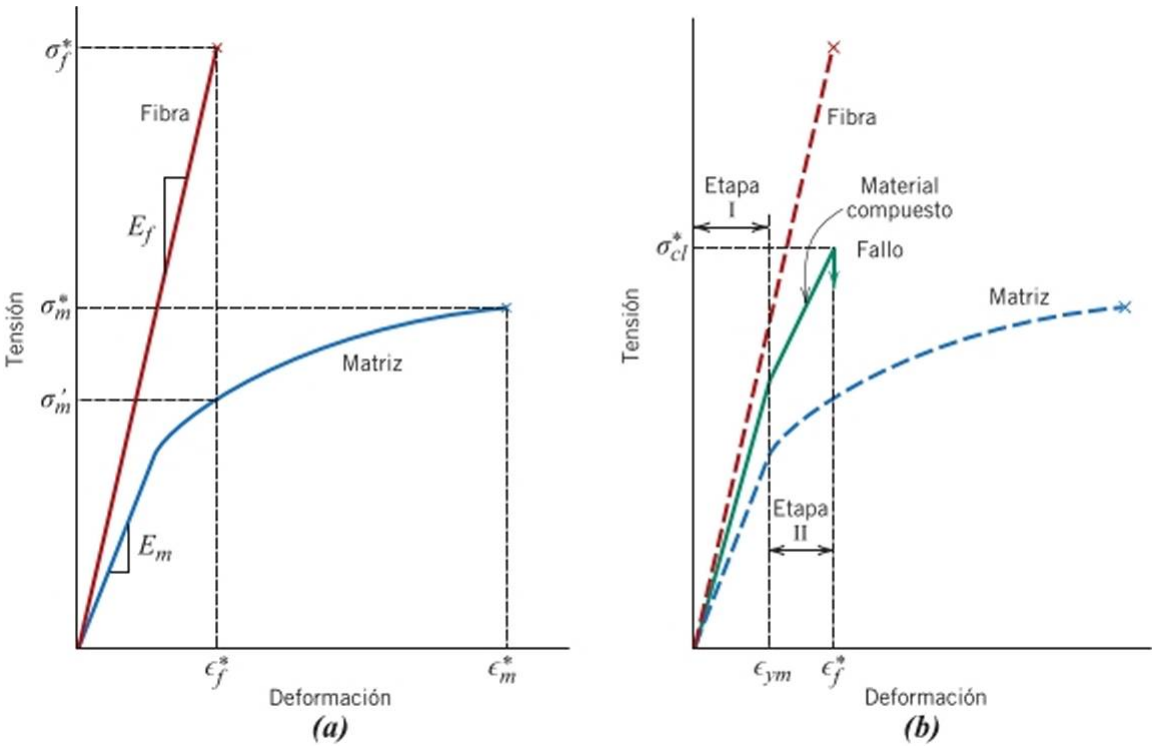



Figura 16.9 («) Curvas esquemáticas tensión-deformación para materiales con matriz dúctil y fibras frágiles. La tensión de rotura se indica para ambos materiales, *(b)* Curva esquemática tensión-deformación para un material compuesto reforzado con fibras alineadas que está expuesto a una tensión uniaxial aplicada en la dirección de alineamiento; en este gráfico también se superponen las curvas correspondientes a los materiales de las fibras y de la matriz que se muestran en la parte («).

presentan una curva lineal en esta parte. En compuestos de este tipo, típicamente se aprecia que la matriz cede, deformándose plásticamente (a €$_{ym}$, Figura 16.9Ó), mientras que las fibras siguen estirándose elásticamente, ya que la resistencia a tracción de las fibras es significativamente mayor que el límite clástico de la matriz. Este proceso constituye la Etapa II, como se indica en la figura; esta etapa es casi lineal, pero con una pendiente relativa menor que en la Etapa I. Al pasar de la Etapa I a la Etapa II, la proporción de la carga aplicada transmitida por las fibras aumenta.

El inicio de la fractura del compuesto se produce cuando las fibras comienzan a romperse, lo que corresponde a una deformación de aproximadamente $c_f$*, como se ha indicado en la figura 16.9/?. La fractura del compuesto no es catastrófica por un par de razones. En primer lugar, no todas las fibras se rompen al mismo tiempo, porque siempre hay variaciones considerables en la resistencia a fractura de materiales de fibras frágiles (Sección 14.6). Además, incluso después de la rotura de las fibras, la matriz sigue intacta dado que 9* < GÍ (Figura 16.9«). Así, estas fibras fracturadas, que son más cortas que las originales, siguen incrustadas dentro de la matriz intacta y, en consecuencia, son capaces de soportar una carga menor mientras la matriz sigue deformándose plásticamente.

### *Comportamiento elástico. Carga longitudinal*

Se considera el comportamiento elástico de un material compuesto con fibras continuas y orientadas que se carga en la dirección de orientación de las fibras. Se supone que la unión interfacial matriz-fibra es muy fuerte, de modo que la deformación de la matriz y de la fibra es la misma (situación de *isodeformación).* En estas condiciones, la carga total soportada por el compuesto $F_c$ es igual a las cargas soportadas por la fase matriz $F_m$ y por la fase libra /y:

$$= F'', + F_f \tag{16.4}$$

Teniendo en cuenta la definición de la tensión, Ecuación 6.1, F = *oA,* se tiene que las expresiones para F(., $F_m$ y /yen función de sus respectivas tensiones y y de sus áreas *(A,., A," y $A_f$),* y sustituyendo en la Ecuación 16.4 resulta:

$$(T_C A_C = o_m A_m + o_f A_f \tag{16.5}$$

Dividiendo todos los términos por el área de la sección del compuesto, $A_c$:

$$\begin{matrix} A_m \,.\, A_f \\ {}^{0m} A_{(\cdot} + {}^{0/} A \end{matrix} \tag{16.6}$$

donde $A_m/A_c$ *y* $A_f/A_c$ son las fracciones de área de la matriz y de la fibra, respectivamente. Si las longitudes del compuesto, de la matriz y de las fibras son iguales, $A_m IA_c$ es equivalente a la fracción de volumen de la matriz, $K_{OT}$, y $A_f/A_c$ es equivalente a la fracción de volumen de las fibras, $F_f$■. La Ecuación 16.6 se convierte en:

$$<?C = \qquad + GfVf \tag{16.7}$$

La suposición anterior implica un estado de isodeformación, y se cumple que

$$Q = r_m = c_f \tag{16.8}$$

y si cada térmico de la Ecuación 16.7, se divide por su respectiva deformación:

$$\tilde{e}_c = e_m \qquad o^{-},'' \qquad + \tag{16-9}$$

Además, si las deformaciones del compuesto, de la matriz y de la fibra son todas elásticas, se cumple que <$T_C$/Q = $E_c$, $o_m/c_m$ = $E_m$ y cyZy = Fy, siendo $E_m$, $E_f$ y $E_e$ los módulos elásticos de las fases y del composite, respectivamente. Sustituyendo estas igualdades en la Ecuación 16.9, se obtiene la siguiente expresión para el módulo clástico de un material

compuesto de fibras continuas y alineadas *en la dirección de alineación* (o *dirección longitudinal), $E_{cl}$*

Módulo elástico para un composite reforzado con fibras continuas y alineadas en la dirección longitudinal

$$E_{c'} = E'', V_m + E_f V_f \tag{16.10a}$$

o

$$Ed = \qquad + E_f V_f \tag{16.10b}$$

ya que el compuesto sólo consta de matriz y de fibras y, por tanto, = 1.

Así, $E_d$ es igual a las fracciones de volumen multiplicadas por los módulos elásticos de las fases fibra y matriz. Otras propiedades, como la densidad, también dependen de las fracciones de volumen. La Ecuación 16.10a para compuestos con fibras es análoga a la expresión del límite superior para compuestos reforzados con partículas (Ecuación 16.1).

Relación entre la carga soportada por las fibras y por la fase matriz, para cargas longitudinales

También se puede demostrar, para cargas longitudinales, que el cociente entre la carga soportada por las fibras y la soportada por la matriz es

$$T_{ni} \sim /F \; V_{ni'} \sim \frac{Ff}{E/Vf} \tag{16.11}$$

La demostración se proporciona en el Problema Resuelto siguiente.

## PROBLEMA RESUELTO 16.1

### Determinación de propiedades para un compuesto reforzado con fibra de vidrio en la dirección longitudinal

Un compuesto reforzado con fibra de vidrio continua y alineada consta de 40% vol de fibra de vidrio con un módulo elástico de 69 GPa y 60% en volumen de resina de poliéster endurecida y con un módulo de 3,4 GPa.

**(a)** Calcular el módulo elástico de este compuesto en la dirección longitudinal.

**(b)** Si el área de la sección transversal es de 250 mrrr y la tensión aplicada en la dirección longitudinal es de 50 MPa, calcular las magnitudes de las cargas soportadas por las fibras y por la matriz.

**(c)** Determinar la deformación experimentada por cada fase al aplicar la carga indicada en **(b).**

***Solución***

**(a)** El módulo elástico del compuesto se calcula utilizando la Ecuación 16.10a:

$$E_{c_i} = (3{,}4 \text{ GPa})(0{,}6) + (69 \text{ GPa})(0{,}4)$$
$$= 30 \text{ GPa}$$

**(b)** Para resolver esta parte del problema es preciso calcular la relación entre la carga de la fibra y la carga de la matriz, mediante la Ecuación 16.11,

$$\frac{F_f}{F_m} = \frac{(69 \text{ GPa})(0{,}4)}{(3{,}4 \text{ GPa})(0{,}6)} = 13{,}5$$

oF$_r$13,5-F$_w$

Además, la fuerza total soportada por el compuesto $F_c$ se calcula a partir de la tensión aplicada *o* y el área de la sección total $A_c$ del compuesto, según

$$F_{(\cdot} = \qquad = (250 \text{ mm}^2)(50 \text{ MPa}) = 12500 \text{ N}$$

Sin embargo, la carga total es la suma de las cargas soportadas por la matriz y por las fibras:

$$F_c = F_f + F_m = 12\,500 \text{ N}$$

Sustituyendo el valor de F,·, en la ecuación anterior.

$$13{,}5\,F_m + F_m = 12\,500 \text{ N}$$

es decir,

$$F_m = 860 \text{ N}$$

por tanto,

$$F_f = F_c - F_m = 12\,500 \text{ N} - 860 \text{ N} = 11\,640 \text{ N}$$

Es decir, la fibra aguanta la mayor parte de la carga aplicada.

(c) Se han de calcular las tensiones aplicadas a las fibras y a la matriz, y utilizando los módulos elásticos de (a) se determinan las deformaciones de cada fase.
Para calcular las tensiones se deben obtener previamente las áreas de cada fase:

$$A_m = V_m\text{^}c = (0{,}6)(250 \text{ mm}^2) = 150 \text{ mm}^2$$

y

$$Af = VfA_c = (0{,}4)(250 \text{ mm}^2) = 100 \text{ mm}^2$$

Así pues,

$$\frac{F_m}{A_m} = \frac{860 \text{ N}}{150 \text{ mm}^2} \qquad 5{,}73 \text{ MPa}$$

$$<7/ = \text{-7-} = \frac{11\,640 \text{ N}}{Af\ 100 \text{ mm}^2}\ 7 \qquad 116{,}4 \text{ MPa}$$

Finalmente se calculan las deformaciones,

$$= \frac{\sigma_m}{E_m} = \frac{5{,}73 \text{ MPa}}{3{,}4 \text{ x IO}^3\text{MPa}} = 1{,}69 \text{ x } 10^{3\text{-}}$$

$$\frac{116{,}4 \text{ MPa}}{69 \text{ x } 10^3\text{MPa}} = 1{,}69 \text{ x } 10^{3\text{-}}$$

Es decir, las deformaciones en la matriz y en la fibra son idénticas, de acuerdo con la Ecuación 16.8 desarrollada previamente.

### *Comportamiento elástico. Carga transversal*

dirección transversal

Un compuesto con fibra continua y orientada se puede someter a cargas en la dirección transversal; en este caso, la carga se aplica en un ángulo de 90° respecto a la dirección de la fibra alineada, como se indica en la Figura 16.8«. En estas condiciones el compuesto y ambas fases están expuestos al mismo valor de tensión,

$$<r_c = \qquad = (Tf = o \tag{16.12}$$

En este caso se denomina condición de *isotensión.* La deformación del material compuesto $E_c$ es

$$<7 = G+ 9\text{-}\ ''^K/ \tag{16.13}$$

Pero, dado que c = *a!E,*

$$-T^{V}f \tag{16.14}$$

donde $E_{ct}$ es el módulo elástico del compuesto en la dirección transversal. Dividiendo ambos miembros por la tensión o-,

$$\frac{J}{E_{ct}} = \frac{¿k}{E_m} \tag{16.15}$$

Módulo elástico de un compuesto reforzado con fibras alineadas y continuas en la dirección transversal

que se reduce a

$$_{ct} - V,''E_f + VjE,1) \qquad '' - V_f)E_f + V_fE_m \tag{16.16}$$

La Ecuación 16.16 para compuestos de fibras es análoga a la del límite inferior de compuestos con partículas (Ecuación 16.2).

## PROBLEMA RESUELTO 16.2

### Determinación del módulo elástico en la dirección transversal para un material compuesto reforzado con fibra de vidrio

Calcular el módulo elástico del material compuesto descrito en el Problema Resuelto 16.1, suponiendo que el esfuerzo se aplica perpendicularmente a la dirección de alineación de las fibras.

*Solución*

De acuerdo con la Ecuación 16.16,

$$* '' (0,6)(69\ \text{GPa}) + (0,4)(3,4\ \text{GPa})$$

$$= 5,5\ \text{GPa}$$

Este valor de $E_{ct}$ es ligeramente superior al de la fase matriz y, aproximadamente, corresponde tan solo a una quinta parte del módulo elástico a lo largo de la dirección de la fibra $E_{ci}$ (Problema Resuelto 16.1a), lo que indica el grado de anisotropía de los materiales compuestos con fibras continuas y orientadas.

### *Resistencia a tracción longitudinal*

En los compuestos reforzados con fibras continuas y alineadas, al considerar las características de resistencia se ha de considerar que la carga se aplica en la dirección longitudinal. En esas circunstancias, la resistencia del material es igual a la tensión máxima en la curva tensión-deformación de la Figura 16.96, aunque a menudo este punto corresponde a la fractura de la fibra y marca el inicio del colapso del material compuesto. En la Tabla 16.1 se recogen los valores de resistencia a tracción longitudinal de tres materiales compuestos fibrosos comunes. La rotura de este tipo de compuestos es un proceso relativamente complejo y pueden producirse varios modos de fallo diferentes. El modo asociado a un compuesto específico depende de las propiedades de la fibra y de la matriz, así como de la naturaleza y resistencia de la unión interfacial fibra-matriz.

Suponiendo que f*< c* (Figura 16.9a), que es el caso habitual, las fibras se rompen antes que la matriz. Una vez que las fibras se han fracturado, la mayor parte de la carga que se transmitía por las fibras se propaga ahora por la matriz. En este caso es posible adaptar

Tabla 16.1
Valores típicos de resistencia a tracción longitudinal y transversal para tres materiales compuestos reforzados con fibras unidireccionales[3]

| Material | Resistencia a tracción longitudinal (MPa) | Resistencia a tracción transversal (MPa) |
|---|---|---|
| Vidrio- poliéster | 700 | 20 |
| Carbono (módulo alto)-epoxi | 1000 | 35 |
| Kevlar-epoxi | 1200 | 20 |

[a]EI contenido en fibras es de, aproximadamente, 50% vol.
**Fuente:** D. Hull y T. W. Clyne, *An Introduction to Composite Materials.* 2ª edición. Cambridge University Press, New York, 1996, p. 179.

Resistencia a tracción longitudinal para un material compuesto reforzado con fibras alineadas y continuas

la expresión de la tensión para este tipo de compuesto, Ecuación 16.7, para calcular la resistencia longitudinal del material, <7*:

$$a^* = «1 - Vf) + \tag{16.17}$$

donde rr″, es la tensión de la matriz a la rotura de fibra (como se ilustra en la Figura 1*6.9a)* y, como se ha indicado anteriormente, *a** es la resistencia a tracción de la fibra.

### Resistencia a tracción transversal

La resistencia de los materiales compuestos de fibras continuas y unidireccionales es altamente anisotropica, y tales compuestos están normalmente diseñados para soportar cargas a lo largo de la dirección longitudinal, que es la de mayor resistencia. Sin embargo, durante las aplicaciones en servicio, pueden estar también presentes cargas de tracción transversales. En estas circunstancias puede producirse fallo prematuro originado por los bajos valores generalmente muy bajos de resistencia transversal, en ocasiones incluso por debajo de la resistencia a tracción de la matriz. Por tanto, en este caso el efecto de refuerzo de las fibras es negativo. En la Tabla 16.1 se enumeran valores de resistencia a tracción transversal para tres materiales compuestos unidireccionales.

Mientras que la resistencia longitudinal está dominada por la resistencia de la fibra, en la resistencia transversal influyen significativamente diversos factores, que incluyen propiedades tanto de la fibra como de la matriz, la resistencia de la unión fibra-matriz y la presencia de vacíos. Para mejorar la resistencia transversal de estos materiales compuestos, las medidas que se adoptan, por lo general, incluyen la modificación de propiedades de la matriz.

*Autoevaluación 16.2* En la siguiente tabla se indican las características de cuatro hipotéticos materiales compuestos reforzados con fibras alineadas (designados de la A a la D). A partir de estos datos, clasificar los cuatro compuestos de mayor a menor resistencia a tracción en la dirección longitudinal y justificar la clasificación.

| Compuesto | Tipo de fibras | Fracción de volumen de fibras | Resistencia de las fibras (MPa) | Longitud media de las fibras (mm) | Longitud crítica (mm) |
|---|---|---|---|---|---|
| A | Vidrio | 0,20 | 3,5 x 10’ | 8 | 0,70 |
| B | Vidrio | 0,35 | 3,5 x 10’ | 12 | 0,75 |
| C | Carbono | 0,40 | 5,5 x 10’ | 8 | 0,40 |
| D | Carbono | 0.30 | 5,5 x 10’ | 8 | 0,50 |

(Respuesta en www.reverte.com microsites cali i stei2-e).

## Materiales compuestos con fibras alineadas y discontinuas

Aunque la eficacia del refuerzo con fibras discontinuas es inferior a la originada por fibras continuas, los materiales compuestos reforzados con fibras discontinuas y alineadas (Figura 16.86) tienen una importancia cada vez mayor. Las fibras de vidrio cortas se utilizan de manera habitual, así como las fibras discontinuas de carbono y de aramida. Estos compuestos con fibras cortas alcanzan valores de módulo clástico y de resistencia a tracción de aproximadamente el 90% y el 50%, respectivamente, de los correspondientes a materiales compuestos con fibras continuas.

Resistencia a tracción en la dirección longitudinal para un material compuesto reforzado con fibras discontinuas (/ > /<.,) y alineadas

En los compuestos con fibras discontinuas, alineadas, uniformemente distribuidas y con / > /(, la resistencia a la tracción longitudinal (<7*$_{rf}$) cumple la siguiente relación:

(16.18)

donde <T*y *o'",* representan, respectivamente, la resistencia a fractura de la fibra y la tensión en la matriz cuando el material compuesto se rompe (Figura 1*6.9a).*

Resistencia a tracción en la dirección longitudinal para un material compuesto reforzado con fibras discontinuas (/ < $l_c$) y alineadas

Si la longitud de la fibra es menor que la crítica (/ < $Z_c$), el valor de la resistencia longitudinal *((7*.j■)* viene dado por

a∗d'= ,T‴(1 16)-J9)

donde *d* es el diámetro de la fibra y $r_t$. es el menor de los valores de resistencia de la unión matriz-fibra o de resistencia al cizallamiento de la matriz.

## Materiales compuestos con fibras discontinuas y orientadas al azar

Generalmente, si los materiales compuestos tienen fibras orientadas al azar, estas suelen ser discontinuas y cortas; un reforzamiento de este tipo está representado esquemáticamente en la Figura 16.8c. En estas circunstancias el módulo elástico se expresa mediante una expresión de la reg/a *de las mezclas* similar a la de la Ecuación 16.1*0a:*

Módulo elástico para un material compuesto reforzado con fibras discontinuas y orientadas al azar

$$E_{ed} = KE_f V_f + E_m V_m \qquad (16.20)$$

En esta expresión $K$ es el parámetro de eficiencia de la fibra, que depende de $V_f$ y del cociente $E_f/E_m$. Esta magnitud normalmente es inferior a la unidad y del orden de 0,1 a 0,6. El módulo elástico de los materiales reforzados, tanto si las fibras están orientadas como si están al azar, aumenta con el incremento de la fracción de volumen de fibra. En la Tabla 16.2 se indican algunas propiedades mecánicas de policarbonatos no reforzados y reforzados con fibras de vidrio discontinuas y orientadas al azar, poniéndose en evidencia la magnitud del refuerzo en estos casos.

A modo de resumen, los materiales compuestos con fibras alineadas son anisotrópicos y los valores máximos de resistencia y reforzamiento se consiguen en la dirección de alineación (longitudinal). En la dirección transversal, el reforzamiento de las fibras es prácticamente inexistente y la rotura suele producirse bajo tensiones de tracción relativamente pequeñas. Para tensiones aplicadas en otras direcciones se encuentran valores de resistencia comprendidos entre estos extremos. En la Tabla 16.3 se indican las eficiencias del refuerzo con fibras en diversas condiciones; la eficiencia del refuerzo adopta un valor unidad en la dirección paralela a la de alineación de las fibras y es nula en la dirección perpendicular.

Tabla 16.2
Propiedades del policarbonato sin refuerzo y reforzado con fibras de vidrio orientadas al azar.

| Propiedad | No reforzado | Valores para cantidades determinadas de fibras de refuerzo (% vol) | | |
|---|---|---|---|---|
| | | 20 | 30 | 40 |
| Densidad relativa | 1,19-1,22 | 1,35 | 1,43 | 1,52 |
| Resistencia a tracción (MPa) | 59-62 | 110 | 131 | 159 |
| Módulo elástico (MPa) | 2,24-2,345 | 5,93 | 8,62 | 11,6 |
| Elongación (%) | 90-115 | 4-6 | 3-5 | 3-5 |
| Resistencia al impacto. entalla Izod (N/cm) | 21-28 | 3,5 | 3,5 | 4,4 |

Fuente: Adaptación de Materials Engineering's *Materials Selector,* copyright © Penton/IPC.

Cuando se aplican tensiones multidireccionales a lo largo de un plano, normalmente se utilizan materiales compuestos con varias capas yuxtapuestas con fibras alineadas en diferentes direcciones. Son los denominados *materiales compuestos laminares,* que se comentan en la Sección 16.14.

En las aplicaciones en que las fibras están sometidas a tensiones totalmente multidireccionales normalmente se utilizan materiales con fibras discontinuas orientadas al azar en la matriz. En la Tabla 16.3 se muestra que la eficiencia del refuerzo es sólo la quinta parte de la que se aprecia en la dirección longitudinal de un compuesto con fibras alineadas, aunque las propiedades mecánicas son isotrópicas.

Las consideraciones sobre la orientación y la longitud de las fibras de un material compuesto particular dependen del nivel y de la naturaleza del esfuerzo aplicado, así como del coste de fabricación. Las velocidades de producción de materiales compuestos con fibras cortas (alineadas y orientadas al azar) son rápidas y se pueden conformar piezas de formas complejas que no son posibles con refuerzos de fibras continuas. Además, los costes de fabricación son mucho más bajos que en el caso de compuestos reforzados con fibras continuas y alineadas. Las técnicas de conformación para materiales compuestos de fibras cortas incluyen moldeo por compresión, por inyección y por extrusión, y se describen para polímeros no reforzados en la Sección 17.14.

*Autoevaluación 16.3* Citar una característica deseable y una de las características menos deseables para (1) compuestos reforzados con fibras discontinuas y orientadas y (2) compuestos reforzados con fibras discontinuas y orientadas aleatoriamente.

(Respuesta en www.reverte.com microsites callistei2ªc).

Tabla 16.3
Eficiencia del reforzamiento en materiales compuestos con fibras orientadas en diversas direcciones y bajo esfuerzos aplicados en diversas direcciones.

| Orientación de la fibra | Paralela a las fibras | Eficiencia del reforzamiento |
|---|---|---|
| Todas las fibras paralelas | Paralela a las fibras | 1 |
| | Perpendicular a las fibras | 0 |
| Fibras orientadas al azar y uniformemente distribuidas en un plano específico | Cualquier dirección en el plano de las fibras | |
| Fibras orientadas al azar y uniformemente distribuidas en tres dimensiones | Cualquier dirección | |

Fuente: H. Krenchel. *Fibre Reinforcement.* Copenhagen: Akademisk Forlag. 1964 (331.

## 16.6 LA FASE FIBRA

Una característica importante de la mayoría de los materiales, especialmente para los frágiles, es que cuando adoptan una configuración de fibra con diámetros pequeños son mucho más resistentes que el material en masa. Como se comenta en la Sección 14.6, la probabilidad de encontrar una imperfección superficial crítica que conduzca a la rotura de un material, disminuye cuando decrece el volumen específico, y este fenómeno se utiliza con ventaja en compuestos reforzados con fibras. El material utilizado como fibra de refuerzo debe tener una elevada resistencia a tracción.

En función del diámetro y de las características, las fibras se clasifican en tres categorías diferentes: *whiskers, fibras* y *alambres.* Los whiskers son monocristalcs muy delgados que tienen una relación longitud-diámetro muy grande. Como consecuencia de su pequeño diámetro, tienen una regularidad cristalina elevada y prácticamente están libres de defectos, presentando valores de resistencia excepcionalmente elevados (están entre los materiales más resistentes). A pesar de estas características, se utilizan poco como reforzantes porque son muy costosos. Además, la incorporación de whiskers a la matriz resulta difícil y, a menudo, impracticable. Los whiskers pueden ser de grafito, carburo de silicio, nitruro de silicio y óxido de aluminio. En la Tabla 16.4 se exponen algunas características mecánicas de estos materiales.

whisker

Los materiales clasificados como fibras son policristalinos o amorfos y tienen diámetros pequeños. Los materiales fibrosos son generalmente polímeros o cerámicos (p. cj., polímeros de aramidas, vidrio, carbono, boro, óxido de aluminio y carburo de silicio). La Tabla 16.4 indica también algunos datos de varios materiales utilizados como libras.

libra

Tabla 16.4 Características de diversos materiales reforzados con fibras

| Material | Densidad relativa | Resistencia a tracción (GPa) | Resistencia específica (GPa) | Módulo elástico (GPa) | Módulo específico (GPa) |
|---|---|---|---|---|---|
| | | *Whiskers* | | | |
| Grafito | 2,2 | 20 | 9,1 | 700 | 318 |
| Nitruro de silicio | 3,2 | 5-7 | 1.56-2,2 | 350-380 | 109-118 |
| Óxido de aluminio | 4,0 | 10-20 | 2,5-5,0 | 700-1500 | 175-375 |
| Carburo de silicio | 3,2 | 20 | 6,25 | 480 | 150 |
| | | *Fibras* | | | |
| Óxido de aluminio | 3,95 | 1,38 | 0,35 | 379 | 96 |
| Aramida (Kevlar 49) | 1.44 | 3,6-4,1 | 2,5-2,85 | 131 | 91 |
| Carbono[1,] | 1,78-2,15 | !,5-4,8 | 0,70-2,70 | 228-724 | 106-407 |
| Vidrio E | 2,58 | 3,45 | 1,34 | 72,5 | 28,1 |
| Boro | 2,57 | 3,6 | 1,40 | 400 | 156 |
| Carburo de silicio | 3,0 | 3,9 | 1,30 | 400 | 133 |
| UHMWPE (Spectra 900) | 0,97 | 2,6 | 2,68 | 117 | 121 |
| | | *Alambres metálicos* | | | |
| Acero de alta resistencia | 7,9 | 2,39 | 0,30 | 210 | 26,6 |
| Molibdeno | 10,2 | 2,2 | 0,22 | 324 | 31,8 |
| Tungsteno | 19,3 | 2,89 | 0,15 | 407 | 21.1 |

"Como se explica en la Sección 14.16. estas fibras están compuestas por una combinación de formas de carbono grafitico y turboestrático; se utiliza el termino carbono en lugar *de grafito,* para designar este tipo de fibras.

Los alambres tienen diámetros relativamente grandes y generalmente son de acero, molibdeno y tungsteno. Los alambres de acero se utilizan como refuerzos radiales en neumáticos de automóvil, así como en forma de filamentos internos de los recubrimientos de cohetes espaciales y en paredes de mangueras de alta presión.

## 16.7 LA FASE MATRIZ

La *fase matriz* de compuestos fibrosos puede ser metálica, polimèrica o cerámica. En general se utilizan metales y polímeros debido a su ductilidad; en el caso de materiales compuestos de matriz cerámica (Sección 16.10), la fase de refuerzo se añade para mejorar la tenacidad de rotura. La discusión de esta sección se centra en matrices metálicas y poliméricas.

La matriz de un material compuesto reforzado con fibras ejerce varias funciones. En primer lugar, une las fibras y actúa como un medio que distribuye y transmite a éstas los esfuerzos externos aplicados; sólo una pequeña fracción del esfuerzo aplicado queda almacenada en la matriz. Además, la matriz debe ser dúctil y el módulo elástico de la fibra es conveniente que sea mucho mayor que el de la matriz. En segundo lugar, la matriz protege a las fibras del deterioro superficial que puede resultar de la abrasión mecánica o de reacciones químicas con el medio ambiente. Estas interacciones introducen defectos superficiales capaces de originar grietas, que podrían producir fallos bajo la acción de esfuerzos de tracción relativamente bajos. Finalmente, la matriz separa las fibras y, en virtud de su relativa blandura y plasticidad, impide la propagación de grietas de una fibra a otra, que originaría fallos catastróficos; en otros términos, la matriz actúa como una barrera que evita la propagación de grietas. Aunque algunas fibras se rompan, la rotura total del material compuesto no se producirá hasta que se haya roto un gran número de fibras adyacentes y se origine un defecto de tamaño crítico.

Es esencial que la adherencia de la unión entre fibra y matriz sea elevada para minimizar el arranque de fibras. En efecto, la resistencia de la unión tiene gran importancia en el momento de seleccionar la combinación matriz-fibra. La resistencia a tracción del compuesto depende, en gran parte, de la magnitud de esta unión; una adherencia adecuada es esencial para optimizar la transmisión de esfuerzos desde la matriz plástica a las fibras resistentes.

## 16.8 MATERIALES COMPUESTOS DE MATRIZ POLIMÈRICA

material compuesto de matriz polimerica

Los materiales compuestos de matriz polimèrica *(polymer nuilrix composites,* PMC) consisten en una matriz de resina[2] polimèrica con fibras que actúan de refuerzo. Estos materiales se utilizan en una enorme diversidad de aplicaciones, en la mayoría de los casos debido a sus propiedades a temperatura ambiente, a la facilidad de fabricación y su bajo coste. En esta sección las diversas clasificaciones de PMC se denotan según el tipo de refuerzo (p. cj., vidrio, carbono, aramida), junto con sus aplicaciones y las diversas resinas de polímeros que se emplean.

### Compuestos poliméricos reforzados con fibra de vidrio (GFRP)

La fibra de vidrio es un material compuesto consistente en fibras continuas o discontinuas de vidrio embebidas en una matriz plástica; este tipo de compuestos se produce en gran cantidad. La composición del vidrio, que generalmente se treílla en fibras (a veces deno-

[2]E1 término *resina* se utiliza en este contexto para denotar un material polimérico de muy elevado peso molecular.

minado Vidrio E), se da en la Tabla 14.3. El diámetro de las fibras está comprendido, habitualmente, entre 3 y 20 pm. El vidrio se utiliza habitualmente como material de refuerzo por varias razones:

1. Se hila fácilmente en fibras muy resistentes a partir de un estado fundido.
2. Es fácil de obtener y se puede conformar económicamente mediante gran variedad de técnicas de fabricación de materiales compuestos.
3. En forma de fibra es relativamente fuerte y cuando estas fibras se utilizan embebidas en una matriz plástica, se obtiene un compuesto con una resistencia específica muy alta.
4. Cuando se combina con diversos plásticos se obtienen materiales compuestos químicamente inertes muy útiles en una gran variedad de ambientes corrosivos.

Las características de la superficie de la fibra de vidrio son de extrema importancia porque los defectos superficiales afectan a las propiedades de tracción, como se ha comentado en la Sección 14.6. Los defectos superficiales se generan por fricción o por abrasión de la superficie con otros materiales duros. Además, las superficies de las fibras de vidrio expuestas a la atmósfera convencional, incluso tras períodos cortos de tiempo, generalmente presentan una capa superficial debilitada, lo que interfiere en la unión con la matriz. Las fibras recién solidificadas se suelen recubrir durante el hilado con una delgada capa de un material *(capa ligante)* que protege su superficie del deterioro y de las interacciones ambientales no deseadas. Esta capa ligante normalmente se elimina antes de la fabricación del compuesto y se reemplaza por algún producto que facilita la unión entre la fibra y la matriz.

Este grupo de materiales tiene algunas limitaciones. A pesar de presentar valores elevados de resistencia, no son muy rígidos y por este motivo no se utilizan para componentes estructurales (p. ej., para aviones o puentes). La mayoría de los materiales compuestos con fibra de vidrio están limitados a temperaturas de trabajo inferiores a 200 °C; a temperaturas superiores la mayoría de los polímeros empiezan a fluir y a deteriorarse. Se pueden alcanzar temperaturas de servicio de hasta 300 °C si se utilizan fibras de sílice fundida de alta pureza y polímeros de alta temperatura, como las resinas de poliamida.

Muchas aplicaciones de la fibra de vidrio son muy conocidas: carrocerías de automóvil y de navios, tuberías de plástico, recipientes para almacén y suelos industriales. La industria del transporte está utilizando plásticos reforzados con fibra de vidrio cada vez más, con la finalidad de disminuir el peso del vehículo y de ahorrar combustible. La industria del automóvil aparece como la destinataria de nuevas aplicaciones de la fibra de vidrio.

## Compuestos poliméricos reforzados con fibra de carbono (CFRP)

La fibra de carbono es un material de alto rendimiento y es el refuerzo más utilizado en materiales compuestos avanzados (sin fibra de vidrio) de matriz polimèrica, por las siguientes razones:

1. Las fibras de carbono presentan valores elevados de módulo clástico y de resistencia específicos.
2. Conservan estos valores de módulo y alta resistencia a temperaturas elevadas; la oxidación a alta temperatura, sin embargo, puede ser un problema.
3. A temperatura ambiente, las fibras de carbono no se ven afectadas por la humedad ni por una amplia variedad de disolventes, ácidos y bases.
4. Estas fibras presentan una diversidad de características físicas y mecánicas, facilitando que los materiales compuestos que incorporan estas fibras tengan propiedades ingeníenles específicas.
5. Se han desarrollado procesos de fabricación de fibras y de compuestos relativamente baratos y rentables.

Una representación esquemática de una fibra de carbono típica se muestra en la Figura 14.18, donde se puede observar que la fibra se compone de dos estructuras, una grafitica (ordenada) y otra estratificada (desordenada).

Las técnicas de fabricación para la producción de fibras de carbono son relativamente complejas y no se comentan en este texto. Se utilizan tres materiales precursores orgánicos diferentes: rayón, poliacrilonitrilo (PAN) y brea. Las técnicas de procesamiento varían si se utiliza un precursor u otro y también varían las características de las fibras resultantes.

Un esquema de clasificación para las fibras de carbono se basa en su módulo clástico a tracción; sobre esta base, se diferencian cuatro clases: las fibras de módulo estándar, intermedio, alto y ultra alto. Los diámetros de las fibras normalmente oscilan entre 4 y 10 pm, disponibles tanto en forma de fibra continua como troceada. Además, las fibras de carbono están recubiertas normalmente de una capa ligante de protección cpoxi que también mejora la adhesión con la matriz de polímero.

Los materiales compuestos poliméricos reforzados con fibra de carbono se utilizan en numerosas aplicaciones de equipos deportivos y recreativos (cañas de pescar, palos de golf), carcasas de motores de cohetes de filamento enrollado, recipientes a presión, componentes estructurales, tanto de aviones militares como de aviones comerciales y partes de helicópteros (p. cj., ala, cuerpo, estabilizador y componentes del timón).

## Compuestos poliméricos reforzados con fibra de aramida

Las fibras de aramida son materiales de alta resistencia y de alto módulo que se introdujeron a principios de 1970. Son especialmente apreciadas por su extraordinaria relación resistencia-peso, superior a la que presentan los metales. Químicamente, este grupo de materiales se conoce como poli(tereftalamida de parafenileno). Hay un gran número de materiales de aramida y los dos nombres comerciales más conocidos son Kevlar y Nomex. Para el primero hay varios grados (Kevlar 29, 49 y 149) que presentan diferentes comportamientos mecánicos. Durante la síntesis de estos materiales, las moléculas rígidas se alinean en la dirección del eje de la fibra, como dominios de cristal líquido (Sección 15.19); la unidad repetitiva y el modo de alineación de la cadena están representados en la Figura 16.10. Mecánicamente, estas fibras tienen valores de resistencia a tracción longitudinal y de módulo elástico (Tabla 16.4) que son mayores que los de otros materiales con fibras polimcricas; sin embargo, son relativamente débiles a compresión. Además, este material es conocido por sus excelentes propiedades de tenacidad, resistencia a impacto, resistencia a fluencia y resistencia a rotura por fatiga. Aunque las aran! idas son polímeros termoplásticos, son resistentes a la combustión y a temperaturas relativamente altas; el intervalo de temperaturas en el cual se mantienen sus altas propiedades mecánicas está comprendido entre -200 °C y 200 °C. Químicamente, son susceptibles a la degradación por ácidos fuertes y por bases, pero son relativamente inertes frente a disolventes y otros productos químicos.

Las fibras de aramida son utilizadas mayoritariamente en materiales compuestos con matriz polimèrica; los materiales más comunes que se utilizan como matriz son epoxis y poliésteres. Dado que las fibras son relativamente flexibles y poco dúctiles, pueden ser procesadas según la mayoría de las operaciones textiles comunes. Algunas aplicaciones típicas de materiales compuestos de aramida son los productos balísticos (chalecos y armaduras anti-

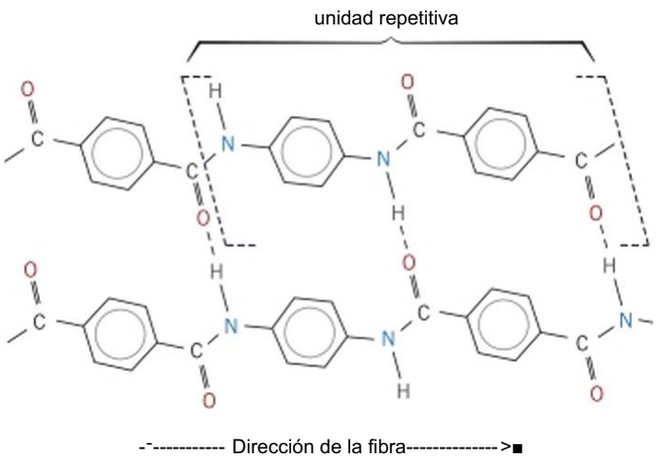



Figura 16.10 Representación esquemática de la unidad repetitiva y de las estructuras de cadena de las fibras de aramida (Kevlar). También se muestra el alineamiento de la cadena en la dirección de la fibra y los enlaces de hidrógeno que se forman entre las cadenas adyacentes. [De F. R. Jones (Editor), *Handbook of Polymer-Fibre Composites.* Copyright © 1994 por Addison-Wesley Longman. Reproducción autorizada].

Tabla 16.5
Propiedades de compuestos de matriz epoxi reforzados con fibras continuas y alineadas de vidrio, carbono y aramida en las direcciones longitudinal y transversal*

| Propiedad | Vidrio (vidrio E) | Carbono (alta resistencia) | Aramida (Kevlar49) |
|---|---|---|---|
| Densidad relativa | 2,1 | 1,6 | 1,4 |
| Módulo clástico | | | |
| Longitudinal (GPa) | 45 | 145 | 76 |
| Transversal (GPa) | 12 | 10 | 5,5 |
| Resistencia a tracción | | | |
| Longitudinal (MPa) | 1020 | 1240 | 1380 |
| Transversal (MPa) | 40 | 41 | 30 |
| Deformación máxima a tracción | | | |
| Longitudinal | 2,3 | 0,9 | 1,8 |
| Transversal | 0,4 | 0,4 | 0,5 |

"En todos los casos, la fracción de volumen de fibras es de 0,60.

Fuente: Adaptación de R. F. Floral y S. T. Peters, "Composite Structures and Technologies," notas tutoriales. 1989.

balas), artículos deportivos, neumáticos, cuerdas, fundas de misiles y de aparatos a presión, y como sustituí! vos del amianto en automoción, en sistemas de frenado y de embrague y juntas.

Las propiedades de compuestos de matriz epoxi reforzados con fibras continuas y alineadas de vidrio, carbono y aramida se indican en la Tabla 16.5, y se pueden comparar las características mecánicas de estos tres materiales tanto en dirección longitudinal como transversal.

## Otros materiales reforzados con fibras

Los refuerzos de libra más comunes incorporados en matrices poliméricas son los de vidrio, carbono y aramida. Otros materiales de fibra utilizados, pero en cantidades mucho menores, son: boro, carburo de silicio y óxido de aluminio; en la Tabla 16.4 se presentan valores de módulo clástico, resistencia a tracción, resistencia específica y módulo específico de estos materiales en forma de fibra. Se han utilizado materiales compuestos poliméricos reforzados con fibras de boro en componentes de aeronaves militares, palas de rotor de helicópteros y artículos deportivos. Refuerzos cerámicos de fibra de carburo de silicio y de óxido de aluminio se utilizan en raquetas de tenis, vallas de circuitos, protecciones militares y en conos de ojivas de cohetes.

## Materiales de matriz polimèrica

Las funciones que desempeña la matriz polimèrica se describen en la Sección 16.7. Además, la matriz determina con frecuencia la temperatura máxima de servicio de los materiales compuestos, porque normalmente se ablanda, funde o degrada a una temperatura mucho menor que los refuerzos de fibra.

Las resinas poliméricas más utilizadas y menos costosas son las de policstcr y las de éster de vinilo.' Estas matrices se utilizan principalmente para materiales compuestos reforzados con fibra de vidrio, y existe un gran número de formulaciones de resina que proporcionan una amplia gama de propiedades para estos polímeros. Las resinas epoxi son más caras y, además de las aplicaciones comerciales, se utilizan también ampliamente en compuestos de matriz polimerica (PMC) para aplicaciones acrocspacialcs; tienen mejores propiedades mecánicas y de resistencia a la humedad que las resinas de policstcr y de vinilo. Para aplicaciones de alta temperatura, hasta 230 °C aproximadamente, se emplean resinas de poliimida. Finalmente, las resinas termoplásticas de alta temperatura podrían ser utilizadas en aplicaciones aeroespaciales futuras; entre estos materiales se incluyen policterctcr-cctona (PEEK), poli(sulfuro de fcnilcno) (PPS), y polictcrimida (PEI).

·Las propiedades químicas y típicas de algunos de los materiales para matrices comentadas en esta sección se recogen en los Apéndices B, D y E.

## EJEMPLO DE DISEÑO 16.1

### Diseño de un compuesto para un eje tubular

Se quiere diseñar un eje tubular de un material compuesto que tiene un diámetro exterior de 70 mm, un diámetro interior de 50 mm y una longitud de 1,0 m, tal como está representado esquemáticamente en la Figura 16.11. La característica mecánica principal es la rigidez a flexión en términos del módulo elástico longitudinal; la resistencia mecánica y la resistencia a fatiga no son parámetros significativos para esta aplicación si se utilizan materiales compuestos con filamentos. La rigidez se determina como la desviación máxima permitida en la flexión; cuando se somete a flexión a tres puntos, como se indica en la Figura 12.30 (p. cj., con puntos de apoyo en ambos extremos del tubo y aplicando carga en el punto medio longitudinal), una carga de 1000N produce una deformación elástica no superior a 0,35 mm en la posición del punto medio.

Se utilizarán fibras continuas que estén orientadas en paralelo al eje del tubo; estas fibras pueden ser de vidrio o de carbono con módulo estándar, intermedio y alto. El material de la matriz puede ser una resina epoxi y la fracción de volumen de fibra máxima permitida es de 0,60.

Este problema de diseño requiere considerar las siguientes etapas:

(a) Decidir cuál de los cuatro tipos de fibra se incorporará en la matriz epoxi, conociendo los criterios estipulados.
(b) De todas las posibilidades, seleccionar el tipo de fibra que proporcionará el compuesto de más bajo coste (suponiendo que los costes de fabricación son los mismos para todas las fibras).

El módulo clástico, la densidad y los datos de costes para las fibras y el material de la matriz se dan en Tabla 16.6.

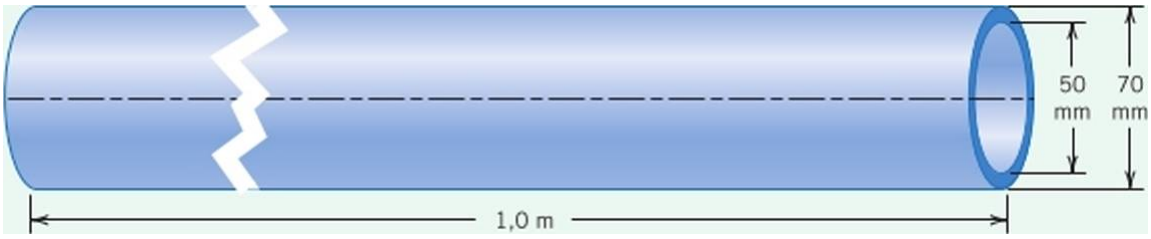



**Figura 16.11** Representación esquemática de un eje tubular de material compuesto, caso de estudio del Ejemplo de Diseño 16.1.

**Tabla 16.6** Módulo elástico, densidad y valores de costes de fibra de vidrio, de diversas fibras de carbono y de resina epoxi.

| Material | Módulo elástico (GPa) | Densidad ($g/cm^3$) | Coste ($US/kg) |
|---|---|---|---|
| Fibras de vidrio | 72,5 | 2,58 | 2,10 |
| Fibras de carbono (módulo estándar) | 230 | 1,80 | 60,00 |
| Fibras de carbono (módulo intermedio) | 285 | 1,80 | 95,00 |
| Fibras de carbono (módulo alto) | 400 | 1,80 | 250,00 |
| Resina epoxi | 2,4 | 1,14 | 6,00 |

*Solución*

(a) En primer lugar, es necesario determinar el módulo elástico longitudinal requerido para este material compuesto y que cumpla con los criterios estipulados. Este cálculo requiere el uso de la expresión de la deflexión en tres puntos

$$Ay = \frac{F¿^3}{48\,El} \qquad (16.21)$$

en la que Ay es el punto medio de deflexión, Fes la fuerza aplicada, ¿ es la separación entre puntos de apoyo, $E$ es el módulo elástico y el momento de inercia de la sección transversal viene dado por $I$. Para un tubo con diámetro interior $d_i$ y diámetro exterior $d_e$, respectivamente,

$$I = \pm(di - dft \qquad (16.22)$$

y

$$E = \frac{4F£^3}{3zr\,\&y(d¿ - d_i)} \qquad (16.23)$$

Para el diseño del eje,

$$F = 1000N$$
$$L = 1{,}0\ m$$
$$Ay = 0{,}35\ mm$$
$$d_o = 70\ mm$$
$$d_i = 50\ mm$$

Por tanto, el módulo elástico longitudinal requerido para este eje es

$$E = \frac{4(1000\ N)(1{,}0\ m)^3}{3^{\wedge}(0{,}35 \times 10^{-3}m)[(70 \times 10^{-3}m)^4 - (50 \times 10^{-3}m)^4]}$$

$$= 69{,}3\ GPa$$

El siguiente paso es determinar las fracciones de volumen de fibra y matriz para cada uno de los cuatro tipos de fibra candidatos. Para ello se utiliza la expresión de la regla de las mezclas, Ecuación 16.10/?:

$$E_{cs} = E_m V_m + E_f V_f = E,''(1 - V_f) + E_f V_f$$

La Tabla 16.7 agrupa los valores de $V''$, y $V_f$ que se requieren para $E_{cs}$ = 69,3 GPa; la Ecuación 16.10b y datos de módulo de la Tabla 16.6 se han usado para estos cálculos. Sólo los tres materiales con fibra de P} son inferiores a 0,6.

(b) En este punto se hace necesario determinar el volumen de las fibras y la matriz para cada uno de los tres tipos de carbono. El volumen total del tubo, en centímetros (JQ es

$$V_c = {}^{\wedge}(d^2 - d^2) \qquad (16.24)$$

$$\frac{TT\ (100\ cm)}{4}[(7{,}0\ cm)^2 - (5{,}0\ cm)^2]$$

$$= 1885\ cm^3$$

Por tanto, los volúmenes de fibra y matriz resultan de la multiplicación de este valor por los valores $V_f$ y $V_m$ citados en la Tabla 16.7. Estos valores de volumen se presentan en la Tabla 16.8 y se pueden convierte en masas utilizando los valores de las densidades

Tabla 16.7 Fracciones de volumen de matriz y de fibra de vidrio y de tres tipos distintos de fibra de carbono, requeridos para obtener un material compuesto con un módulo de 69,3 GPa.

| Tipo de fibra | $V_f$ | $V_m$ |
|---|---|---|
| Vidrio | 0,954 | 0,046 |
| Carbono (módulo estándar) | 0,293 | 0,707 |
| Carbono (módulo intermedio) | 0,237 | 0,763 |
| Carbono (módulo alto) | 0,168 | 0,832 |

(Tabla 16.6); y finalmente en los costes de material, de la masa para cada unidad de coste de masa (también indicado en la Tabla 16.6).

Como se puede observar en la Tabla 16.8, el material seleccionado (el más económico) es el composite con fibras de carbono de módulo estándar; el relativamente bajo coste por unidad de masa de estas fibras compensa los valores relativamente bajos de módulo clástico y el hecho de que se requiera una mayor fracción de volumen.

Tabla 16.8 Volúmenes, masas y costes de matriz y fibra; coste total del material compuesto de matriz epoxi con tres tipos distintos de fibra de carbono.

| Tipo de fibra | Volumen de fibra ($cm^3$) | Masa de fibra (kg) | Coste de la fibra (SUS) | Volumen de matriz ($cm^3$) | Masa de matriz (kg) | Coste de la matriz (SUS) | Coste total (SUS) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Carbono (módulo estándar) | 552 | 0,994 | 59,60 | 1333 | 1,520 | 9,10 | 68,70 |
| Carbono (módulo intermedio) | 447 | 0,805 | 76,50 | 1438 | 1,639 | 9,80 | 86,30 |
| Carbono (módulo alto) | 317 | 0,571 | 142,80 | 1568 | 1,788 | 10,70 | 153,50 |

## 16.9 MATERIALES COMPUESTOS DE MATRIZ METÁLICA

**material compuesto de matriz metálica**

Como su nombre indica, en los materiales compuestos de matriz metálica (MMC) la matriz es de un metal dúctil. Estos materiales tienen temperaturas de servicio superiores a las de los metales base; además, el refuerzo puede mejorar la rigidez, las resistencias mecánica, a la abrasión y a la termofluencia, la conductividad térmica y la estabilidad dimensional. Algunas de las ventajas de estos materiales, respecto a los materiales compuestos de matriz polimérica, incluyen temperaturas de operación mayores, no inflamabilidad y mayor resistencia a la degradación por fluidos orgánicos. Los materiales compuestos de matriz metálica son mucho más caros que los PMC, y. por tanto, el uso de MMC está relativamente restringido.

Las superaleaciones, así como las aleaciones de aluminio, magnesio, titanio y cobre, se utilizan como materiales para la matriz. Los refuerzos pueden ser en forma de partículas, de fibras continuas o discontinuas y de whiskers. Las concentraciones oscilan normalmente entre un 10% y un 60% en volumen. Las fibras continuas suelen ser de carbono, carburo de silicio, boro, óxido de aluminio y de metales refractarios. Sin embargo, los refuerzos discontinuos consisten principalmente en whiskers de carburo de silicio, fibras cortas de óxido de aluminio y de carbono, o partículas de carburo de silicio y de óxido de aluminio. En cierto modo, los cermets (Sección 16.2) caen dentro de este esquema de MMC. La Tabla 16.9 presenta las propiedades de diversas matrices metálicas comunes y de refuerzos de fibras continuas y alineadas.

Tabla 16.9 Propiedades de diversos materiales compuestos de matriz metálica reforzados con fibras continuas y alineadas

| Fibra | Matriz | Contenido de fibra (% vol) | Densidad ($g/cm^3$) | Módulo elástico longitudinal (GPa) | Resistencia a tracción longitudinal (MPa) |
|---|---|---|---|---|---|
| Carbono | 6061 Al | 41 | 2,44 | 320 | 620 |
| Boro | 6061 Al | 48 | — | 207 | 1515 |
| SiC | 6061 Al | 50 | 2,93 | 230 | 1480 |
| Alúmina | 380.0 Al | 24 | — | 120 | 340 |
| Carbono | AZ31 Mg | 38 | 1,83 | 300 | 510 |
| Borsic | Ti | 45 | 3,68 | 220 | 1270 |

Fuente: Adaptación de J. W. Weeton. D. M. Peters y K. L. Thomas. *Engineers' Guide to Composite Materials,* ASM International. Materials Park. OH. 1987.

Algunas combinaciones de matriz y refuerzo son altamente reactivas a temperaturas elevadas. En este caso, la degradación del material compuesto se puede producir por un procesado a alta temperatura o sometiendo el MMC a temperaturas elevadas durante el servicio. Este problema se resuelve habitualmente mediante la aplicación de un recubrimiento protector a la superficie de la fase refuerzo o bien mediante la modificación de la composición de la aleación de la matriz.

Normalmente, el procesado de MMC implica al menos dos etapas: la consolidación o síntesis (la introducción de refuerzo en la matriz), seguido de una operación de conformado. Hay una gran variedad de técnicas de consolidación disponibles, algunas de las cuales son relativamente sofisticadas; los MMC con fibras discontinuas son susceptibles de ser conformados mediante operaciones habituales para metales estándar (p. cj., forja, extrusión, laminación).

Los fabricantes de automóviles han comenzado recientemente a considerar los MMC para sus productos. Por ejemplo, algunos componentes del motor consisten en una matriz de aluminio reforzada con fibras de óxido de aluminio y de carbono; estos MMC son ligeros y resistentes al desgaste y a la distorsión térmica. También se emplean compuestos de matriz metálica en los ejes de transmisión (que tienen velocidades de rotación más alta y reducen los niveles del ruido de vibración), barras estábilizadoras extraídas y componentes forjados para los sistemas de suspensión y transmisión.

La industria aeroespacial también emplea MMC con matriz metálica de aleaciones avanzadas de aluminio. Estos materiales tienen bajas densidades y es posible controlar sus propiedades mecánicas y térmicas. Se utilizan fibras continuas de grafito como refuerzo para los directores de una antena del Telescopio Hubblc; estos directores estabilizan la posición de la antena durante las maniobras en el espacio. Además, los Sistemas de Posicionamiento Global *(Global Positioning System,* GPS) utiliza MMC de aluminio-carburo de silicio y de aluminio-grafito para embalajes electrónicos y sistemas de gestión térmica. Estos MMC tienen elevadas conductividades térmicas y es posible para que coincidan sus coeficientes de dilatación con los de otros materiales electrónicos en los componentes de GPS.

La termofluencia y las propiedades de rotura de algunas supcraleacioncs (aleaciones base Ni y Co), mejoran reforzándolas con fibras de metales refractarios como el tungsteno. De este modo se mantienen los valores excelentes de resistencia a la oxidación a elevada temperatura y de resistencia al impacto. Los diseños que incorporan estos materiales, permiten operaciones de conformado a temperaturas más elevadas y más eficientes para la fabricación de turbinas de motores.

## 16.10 MATERIALES COMPUESTOS DE MATRIZ CERÁMICA

Comentados en el Capítulo 14, los materiales cerámicos son inherentemente resistentes a la oxidación y al deterioro a temperaturas elevadas; si no fuera por su disposición a la rotura frágil, algunos de estos materiales serían candidatos ideales para su uso a altas temperaturas y en condiciones severas de tensión, específicamente para componentes de automoción

y de motores de turbina de gas para aeronaves. Los valores de jenacidad de fractura de los materiales cerámicos son bajos y suelen estar entre 1 y 5 MPavm (Tabla 8.1 y Tabla B.5 en el Apéndice B), mientras que los valores de $K!_c$ para la mayoría de los metales son mucho más altos (desde 15 hasta valores por encima de 150 MPax'm).

**material compuesto de matriz cerámica**

Los valores de tenacidad de fractura de los cerámicos se han mejorado de manera significativa con el desarrollo de una nueva generación de materiales compuestos de matriz cerámica (CMC), que contienen partículas, fibras, o whiskers de un material cerámico embebidos en una matriz de otro cerámico. Los materiales compuestos de matriz cerámica presentan valores de tenacidad de fractura comprendidos entre aproximadamente 6 y 20 MPaVrñ.

Básicamente, esta mejora en las propiedades de fractura resulta de las interacciones entre las grietas que avanzan y la fase de partículas dispersas. El inicio de la grieta se produce normalmente en la fase matriz, mientras que la propagación de grietas se ve dificultada o impedida por las partículas, fibras o whiskers. Se utilizan diversas técnicas para retardar la propagación de las grietas, como se detalla a continuación.

Una técnica particularmente interesante de endurecimiento se basa en una transformación de fase para detener la propagación de grietas, y acertadamente se denomina *endurecimiento por transformación.* Pequeñas partículas de zircona ($ZrO_2$) parcialmente estabilizada (Sección 14.4) se hallan dispersas en la matriz, a menudo $ALO_3$ o la misma $ZrO_2$. Habitualmente se utilizan CaO, MgO, $Y_2O$, y CeO como estabilizadores. La estabilización parcial permite la retención de la fase tetragonal mctacstablc en condiciones ambientales, en lugar de la fase monoclínica estable; estas dos fases se indican en el diagrama de fases $ZrO_2$-$CaZrO_3$ de la Figura 14.3. La existencia de una zona tensionada frente a una grieta que se propaga hace que estas partículas tetragonales metaestables retenidas inicien su transformación a una fase monoclínica estable. Esta transformación viene acompañada de un ligero aumento de volumen de la partícula y el resultado neto es que se establecen tensiones de compresión en las superficies de la grieta, cerca de la punta, que inducen el cierre de la fisura y, por tanto, detienen su crecimiento. Este proceso se demuestra esquemáticamente en la Figura 16.12.

Otras técnicas de endurecimiento recientemente desarrolladas implican el uso de whiskers cerámicos, a menudo de SiC o $Si_3N_4$. Estos whiskers pueden inhibir la propagación de grietas por (1) desviación de las puntas de las grietas, (2) formación de puentes a través de las caras de las grietas, (3) absorción de energía durante el desplazamiento de whiskers en la matriz, y/o (4) provocando una redistribución de las tensiones en regiones adyacentes a la punta de la grieta.

En general, el aumento del contenido de fibra mejora la resistencia y la tenacidad de fractura; esto se muestra en la Tabla 16.10 para alúmina reforzada con whiskers de SiC. Además, hay una reducción considerable en la dispersión de los valores de resistencia a fractura para cerámicas reforzadas con whiskers, en relación con sus homologas no reforzadas. Además,

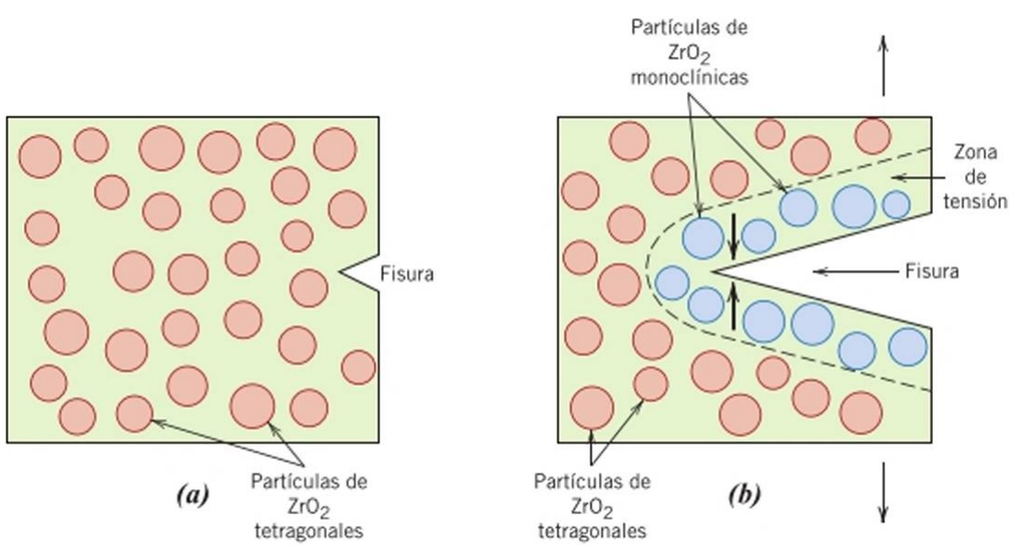



**Figura 16.12**
Demostración esquemática del endurecimiento por transformación, *(a)* Una grieta antes de la transformación de fase inducida por las partículas de $ZrO_2$. *(b)* Deten imiento/frenado/ captado de una grieta provocado por la transformación de fase inducida por tensión.

Tabla 16.10
Resistencia a la rotura y tenacidad de fractura a temperatura ambiente para diversos contenidos de Whiskers de SiC en alúmina ($Al_2o_3$)

| Contenido en Whiskers (% en volumen) | Resistencia a la rotura (MPa) | Tenacidad de fractura (MPaVm) |
|---|---|---|
| 0 | — | 4,5 |
| 10 | 455 ± 55 | 7,1 |
| 20 | 655 ± 135 | 7,5-9,0 |
| 40 | 850 ± 130 | 6,0 |

Fuente: Adaptación de *Engineered Materials Handbook,* Vol. 1Ç*omposites,* C. A. Postal (Senior Editor), ASM International, Materials Park. OH. 1987.

estos CMC tienen un mejor comportamiento de fluencia a alta temperatura y mayor resistencia al choque térmico (fallos provocados por cambios bruscos de temperatura).

Los materiales compuestos de matriz cerámica pueden fabricarse mediante técnicas de sintetizado en caliente, sinterizado isostático en caliente (111P, 1 lot Isostatic Pressing) y técnicas de sinterizado en fase líquida. En cuanto a las aplicaciones, los compuestos de alúmina reforzados con whiskers de SiC están siendo utilizados como elementos de herramientas de corte para el mecanizado de aleaciones de metal duro; la vida de las herramientas con estos materiales es mayor que la de los carburos cementados (Sección 16.2).

## 16.11 MATERIALES COMPUESTOS CARBONO-CARBONO

material compuesto carbono-carbono

Uno de los materiales de ingeniería más avanzados y prometedores es el material compuesto de matriz de carbono reforzada con fibra de carbono, a menudo denominado material compuesto carbono-carbono; como su nombre indica, tanto el refuerzo como la matriz son de carbono. Estos materiales son relativamente nuevos y caros y, por tanto, no se están utilizando ampliamente en la actualidad. Entre sus propiedades más destacadas se incluyen: módulo clástico y resistencia a tracción muy elevados, que se mantienen a temperaturas superiores a 2000 °C, resistencia a la fluencia y valores relativamente grandes de tenacidad de fractura. Además, los materiales compuestos carbono-carbono tienen bajos coeficientes de dilatación térmica y conductividades térmicas relativamente altas; estas características, combinadas con altas resistencias, dan lugar a una susceptibilidad relativamente baja al choque térmico. Su principal inconveniente es la propensión a la oxidación a altas temperaturas.

Los materiales compuestos carbono-carbono se emplean en motores de cohetes, como materiales de fricción en aeronáutica y en vehículos de alto rendimiento, para moldes de prensado en caliente, en componentes de motores de turbina avanzados y como escudos térmicos ablativos para vehículos que deben reentrar en la atmósfera.

El motivo principal de que estos materiales compuestos sean tan caros se debe a que las técnicas de procesado son relativamente complejas. Los procedimientos preliminares son similares a los utilizados para materiales compuestos poliméricos con fibra de carbono convencionales, de manera que las fibras, apiladas según modelos de dos o tres dimensiones, se impregnan con una resina de polímero líquido, a menudo resina fenólica; la pieza preformada se conforma, adoptando su forma final, y se deja que la resina cure. En este momento se *piroliza* la resina de la matriz, es decir, se convierte en carbono por calentamiento en una atmósfera inerte; durante la pirólisis, los componentes moleculares consistentes en oxígeno, hidrógeno y nitrógeno son expulsados, dejando atrás grandes cadenas moleculares de carbono. Posteriores tratamientos térmicos a temperaturas más altas densifican y aumentan la resistencia de esta matriz de carbono. El material compuesto resultante se compone de las fibras de carbono originales, que permanecen prácticamente inalteradas, contenidas en esta matriz de carbono pirolizado.

## 16.12 MATERIALES COMPUESTOS HÍBRIDOS

material compuesto híbrido

Un tipo de materiales compuestos reforzados con fibras relativamente nuevo es el de los híbridos, que se obtienen utilizando dos o más clases diferentes de fibras en una única matriz; los híbridos tienen una mejor combinación de propiedades que los compuestos que sólo

contienen un tipo de libra. Se utiliza una gran variedad de materiales, tanto para las fibras como para la matriz, pero la combinación más extendida es la que combina fibras de carbono y de vidrio embebidas en una matriz polimèrica. Las fibras de carbono son fuertes y relativamente rígidas, y producen reforzamiento con baja densidad, pero son caras. Las fibras de vidrio son baratas pero no tienen la rigidez de las fibras de carbono. El compuesto híbrido vidrio-carbono es más fuerte, más tenaz, más resistente al impacto y más barato de fabricar que materiales comparables de polímeros reforzados solamente con carbono o con vidrio.

Se pueden combinar los dos tipos de fibras de modo diverso, afectando, en última instancia, a las propiedades generales del compuesto. Por ejemplo, se pueden alinear todas las fibras y mezclarse íntimamente o se pueden laminar los dos tipos de fibras en capas alternadas. Prácticamente en todos los híbridos las propiedades son anisotrópicas.

Cuando un compuesto híbrido se somete a esfuerzos de tracción, la rotura suele ocurrir de manera *no catastrófica* (no se produce súbitamente). Las fibras de carbono son las primeras que se rompen y, a partir de este instante, la carga se transfiere a las fibras de vidrio. Una vez rotas las fibras de vidrio la fase matriz debe soportar el esfuerzo aplicado. Finalmente puede producirse rotura del material compuesto, y sucede por el fallo de la fase matriz.

Los compuestos híbridos se utilizan principalmente para componentes estructurales de baja densidad en transporte aéreo, marítimo y terrestre, en artículos deportivos y en componentes ortopédicos de baja densidad.

## 16.13 CONFORMACIÓN DE MATERIALES COMPUESTOS REFORZADOS CON FIBRAS

Para elaborar materiales compuestos poliméricos reforzados con fibras, que satisfagan las especificaciones de diseño, las fibras deben estar uniformemente distribuidas en la matriz y, en muchos casos, deben estar orientadas en la misma dirección. En esta sección se comentan diversas técnicas desarrolladas para conformar estos materiales: pultrusión, producción de prepreg (prcimprcgnados) y bobinado de filamentos.

### Pultrusión

La*pultrusión* es una técnica desarrollada para fabricar componentes alargados y de sección constante (p. ej., barras, tubos, vigas, etc.). En esta técnica, ilustrada esquemáticamente en la Figura 16.13, en primer lugar se impregnan las *mechas*[4] o *estopas* de fibras continuas con una resina tcrmocstablc y luego se hacen pasar (por tracción) a través de un molde-matriz de acero que las hechura en una preforma y establece la relación resina/fibra. A continuación el material pasa a través de un molde-matriz de curado, que está mecanizado de forma precisa para generar la forma final deseada. Este molde-matriz se calienta también para iniciar el curado de la resina. Un mecanismo de tracción arrastra el material a través de los moldes, determinando también la velocidad de producción. Los tubos y los perfiles huecos se conforman aplicando núcleos huecos de inserción o un mandril en el centro del perfil. Las fibras de vidrio, de carbono y de aramida, en concentraciones comprendidas

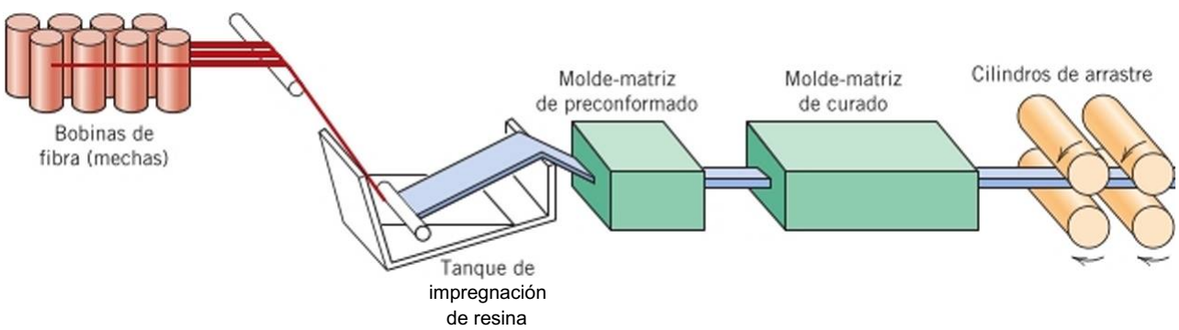



Figura 16.13 Diagrama esquemático del proceso de pultrusión.

[4]La *mecha* o *estopa* es una agrupación suelta y sin torsión de fibras continuas que se estiran juntas como hebras paralelas.

entre un 40% y un 70% en volumen, son los refuerzos más habituales. Los materiales utilizados como matriz del compuesto suelen ser resinas de poliéster, de éster vinilico y epoxi.

La pultrusión es un proceso continuo susceptible de ser automatizado; las velocidades de producción son relativamente elevadas y el coste efectivo es muy bajo. Se consiguen perfiles de longitud ilimitada con una gran variedad de formas.

## Procesos de producción de prepreg (preimpregnados)

prepreg

El termino preimpregnado (prepreg) se utiliza en la industria de los materiales compuestos para referirse a un preelaborado de fibras continuas impregnadas de resina polimèrica parcialmente curada. Este material se distribuye en forma de cinta, preparado para el hechurado y curado total del producto sin necesidad de añadir más resina. Probablemente es el tipo de material compuesto más extensamente utilizado para aplicaciones estructurales.

El proceso de preimpregnación, representado esquemáticamente en la Figura 16.14 para polímeros termoestables, empieza con la alineación paralela de una serie de fibras continuas devanadas en carretes. Estas fibras se colocan entre dos hojas de papel, una desechable y la otra de soporte, y se prensan mediante cilindros calientes en un proceso denominado *calandrado.* La hoja de papel desechable se cubre con una delgada película fluida de resina caliente, de viscosidad relativamente baja, para facilitar la impregnación de las fibras. Un *cuchillo rasero (doctor biade)* de hoja metálica extiende la resina en forma de película de espesor uniforme. El producto preimpregnado final, consistente en una delgada cinta de fibras continuas y alineadas embebidas en una resina parcialmente curada, se prepara para el empaquetamiento por bobinado en un núcleo de cartón. Como se indica en la Figura 16.14, la hoja de papel desechable se elimina al bobinar la cinta impregnada. Las dimensiones de estas cintas suelen estar comprendidas entre 0,08 y 0,25 nm de espesor y entre 25 y 1525 nm de altura, mientras que el porcentaje en volumen de la resina representa entre un 35% y un 45%.

A temperatura ambiente la matriz termoestable experimenta reacciones de curado, por lo que se suele almacenar a 0 °C o temperaturas inferiores. También por este motivo se debe minimizar el tiempo de trabajo a temperatura ambiente. Tratados con cuidado, los prepreg de polímeros termoestables tienen una vida útil de, al menos, seis meses y normalmente mucho más larga.

Para la matriz se utilizan tanto resinas termoplásticas como termoestables y los materiales de refuerzo más comunes son fibras de carbono, de vidrio y de aramida.

La fabricación propiamente dicha usando estos materiales, comienza con el *apilado,* consistente en la aplicación de la cinta de prepreg sobre las superficies que actúan como molde. El número de capas que se apilan (después de quitar el papel de soporte) es el necesario para obtener el espesor deseado. La orientación de las fibras en las capas puede ser unidireccional, pero generalmente la orientación de las capas se alterna para conseguir laminados multicapa perpendiculares o multidircccionalcs (Sección 16.14). El curado final se logra aplicando simultáneamente calor y presión.

El proceso de apilamiento de capas prepreg se realiza manual o automáticamente. En el primer caso se cortan cintas de longitudes adecuadas y se colocan sobre la superficie de trabajo en la orientación deseada. En el segundo caso, las cintas se cortan con máquinas que luego se trasladan y colocan automáticamente en la matriz. La automatización es esencial para que las aplicaciones de muchos materiales compuestos sean rentables.

## Bobinado de filamentos

El *bobinado de filamentos* es un proceso en el que las fibras continuas de refuerzo se colocan cuidadosamente según un modelo predeterminado para formar una preforma hueca (habitualmente cilindrica). Las fibras, sean de filamentos individuales o mechas, se hacen circular por un baño de resina líquida y después se bobinan de modo continuo sobre un mandril mediante un equipo automático (Figura 16.15). Después de aplicar un número apropiado de capas, se lleva a cabo el curado en un horno, o bien a temperatura ambiente, y por último se extrae el mandril. Como procedimiento alternativo, pueden bobinarse filamentos mediante cintas delgadas y estrechas de prepreg (mechas preimpregnadas) de menos de 10 mm de anchura.

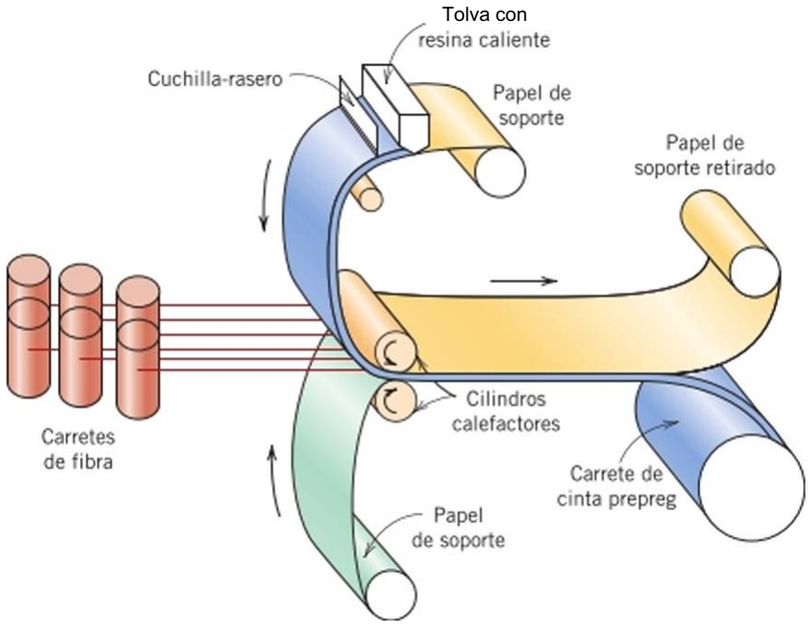
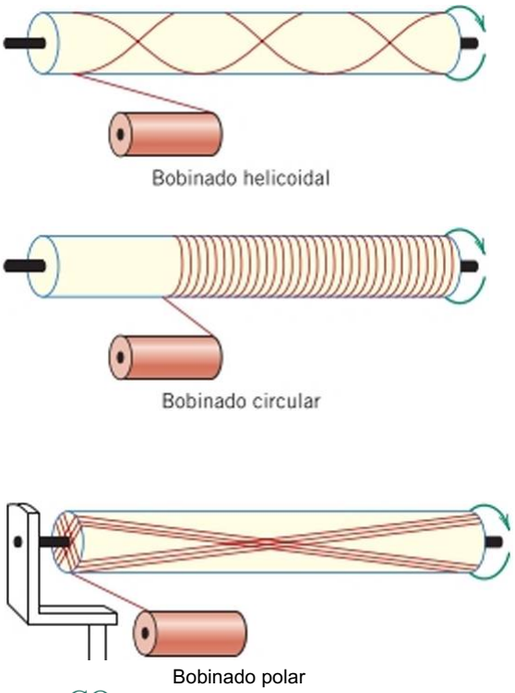



Figura 16.14 Diagrama esquemático del proceso de producción de cinta prcimprcgnada (preprcg) utilizando polímeros termocstablcs.




CO

Figura 16.15 Representación esquemática de las técnicas de bobinado de filamentos helicoidal, circular y polar. [De N. L. Hancox (Editor), *Fibre Composite Hybrid Materials.* The Macmillan Company, New York, 1981],

Se pueden considerar diversos modelos de bobinado (circular, helicoidal o polar) para conseguir las propiedades mecánicas deseadas. Los componentes con filamentos bobinados tienen una relación resistencia-peso muy elevada. Con esta técnica también se consigue un alto grado de control sobre la uniformidad del bobinado y la orientación. Cuando se automatiza, el proceso resulta muy económico. Las aplicaciones de las estructuras de filamentos bobinados incluyen carcasas de motores de cohetes, tuberías y tanques para almacenaje y recipientes a presión.

Estas técnicas de manufacturado se están utilizando para producir gran variedad de formas estructurales y no solamente limitadas a superficies de revolución (p. ej., vigas). Esta tecnología está avanzando muy rápidamente debido a su bajo coste efectivo.

# Materiales compuestos estructurales

matcrial compuesto estructural

Un material compuesto estructural es un producto multicapa y normalmente de baja densidad, utilizado en aplicaciones que requieren integridad estructural y rigidez, además de resistencia elevada a tracción, a compresión y a torsión. Las propiedades de estos compuestos no sólo dependen de los materiales constituyentes, sino también de la geometría del diseño de los elementos estructurales. Los compuestos laminados y los paneles sándwich son dos de los compuestos estructurales más comunes.

## 16.14 MATERIALES COMPUESTOS LAMINARES

material compuesto lam,nar

Un material compuesto laminar se compone de láminas o paneles de dos dimensiones (capas o láminas) unidas entre sí. Cada capa tiene una dirección preferente de alta resistencia, como en los polímeros reforzados con fibras continuas y alineadas. Las capas de esta estructura están *laminadas.* Las propiedades del laminado dependen de varios factores, dado que la dirección de alta resistencia varía de capa a capa. En este sentido, hay cuatro tipos de com-

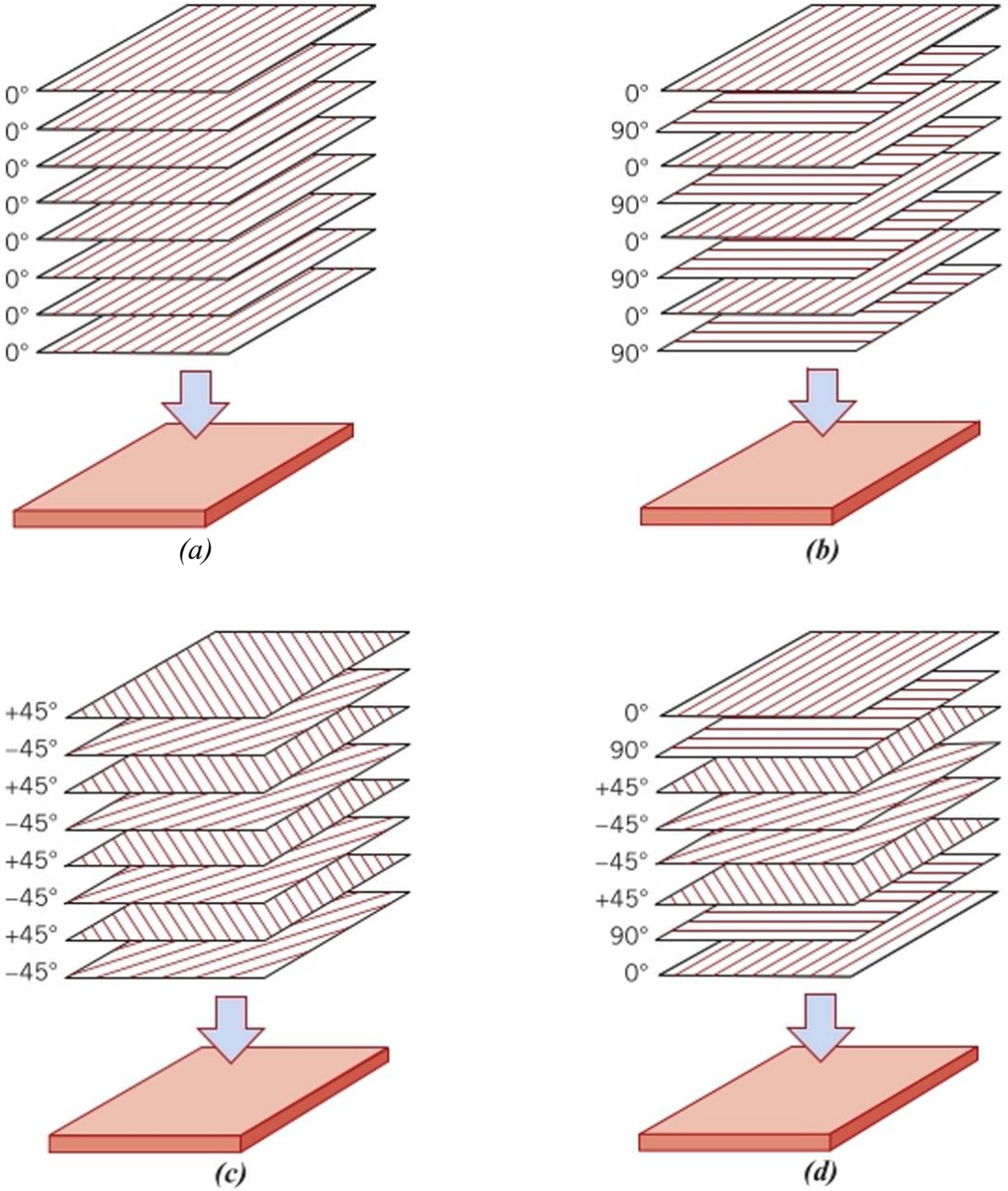



Figura 16.16 Esquemas de api !amiento de capas para compuestos laminados, *(a)* Unidireccionales, (/>) con capas perpendiculares o cruzadas/0-90, (c) con capas alternadas (0-45-90) y *(d)* multidireccionales. (Adaptación de *ASM Handbook,* Vol. 21, *Composites,* 2001. Reproducción autorizada por ASM International. Materials Park, OH. 44073).

puestos laminares: *unidireccionales, con capas cruzadas o perpendiculares (0/90), con capas de ángulos alternados y multidireccionales.* Para los laminados unidireccionales, las capas se colocan de modo que la dirección de alta resistencia es la misma para todas (Figura 16.16«); en los laminados de capas cruzadas o perpendiculares, éstas se colocan de modo que las direcciones de alta resistencia alternen orientaciones de 0º y 90° (Figura 16.16/?); y en los laminados con capas de ángulos alternados, las direcciones de alta resistencia de las capas sucesivas varía entre *+0* y *-0* (p. ej, ±45°) (Figura 16.16c). Los laminados multidireccionales presentan apeamientos de capas con varias direcciones de alta resistencia (Figura 16.16J)· Prácticamente en todos los laminados, las capas se apilan de tal manera que las orientaciones de las fibras son simétricas con respecto al plano medio del laminado, de modo que esta disposición impide cualquier torsión o flexión fuera del plano.

Las propiedades (p. ej., módulo elástico y resistencia) en el plano de laminados unidireccionales son altamente anisotrópicas. El grado de isotropía en el plano aumenta respectivamente en los laminados de capas cruzadas, en los de capas con ángulo alternado y en los multidireccionales; la disposición multidircccional se utiliza para fabricar componentes muy isotrópicos; grado de isotropía disminuye en los materiales con capas en ángulos aitemados y con capas cruzadas.

Las relaciones entre tensión y deformación para los materiales compuestos laminados son análogas a las mostradas en las Ecuaciones 16.10 y 16.16 para materiales compuestos reforzados con fibras continuas y alineadas. Sin embargo, estas expresiones utilizan álgebra tensorial, que está más allá del alcance de esta discusión.

Uno de los materiales laminados más comunes es la cinta de prepreg unidireccional en una resina de matriz no curada. El apilado de múltiples capas, unas sobre otras, con diversas orientaciones de la dirección de alta resistencia, proporciona la configuración deseada. La resistencia y el grado de isotropía dependen del material de la fibra, del número de capas y de la secuencia de orientación. La mayoría de las fibras son de carbono, vidrio y aramida. Tras el apilado, el curado de la resina asegura que las capas queden unidas entre sí; esto se logra por calentamiento del componente mientras se aplica presión. Las técnicas usadas para el procesado posterior al apilado incluyen moldeado en autoclave, con presión isostática y con bolsa de vacío.

Los materiales laminados pueden construirse también usando tejidos de algodón, papel o de fibras de vidrio embebidas en una matriz de plástico. El grado de isotropía en el plano para este grupo de materiales es relativamente alto.

Las aplicaciones que utilizan materiales compuestos laminados son principalmente del sector aeronáutico, de automoción, marino y de construcción/infraestructuras. Las aplicaciones específicas incluyen aeronáutica (fuselaje de aviones, estabilizadores verticales y horizontales, escotillas del tren de aterrizaje, sucios, carenas y palas del rotor de helicópteros); automoción (paneles de automóvil, carrocerías de coches deportivos y ejes de transmisión); marina (cascos de barcos, tapas de escotillas, casetas, mamparas y hélices); obra civil (componentes de puentes, estructuras de cubiertas de gran superficie, vigas, paneles estructurales, paneles de tejados y tanques).

Los laminados también se utilizan ampliamente en equipos de deporte y de recreo. Por ejemplo, los elementos de esquí moderno (véase la ilustración de presentación del capítulo) poseen estructuras laminadas relativamente complejas.

## 16.15 PANELES SÁNDWICH

panel sándwich

Los paneles sándwich constituyen un tipo de materiales estructurales diseñados para ser vigas ligeras o paneles con rigidez y resistencia relativamente altas. Un panel sándwich consiste en dos hojas, caras o láminas exteriores, que están separadas mediante un adhesivo a una capa más gruesa o núcleo (Figura 16.17). Las láminas exteriores, que soportan cargas de flexión aplicadas al material compuesto, están fabricadas con un material relativamente rígido y resistente, generalmente aleaciones de aluminio, acero y acero inoxidable, plásticos reforzados con fibras y madera contrachapada. Cuando un panel sándwich se dobla, una cara experimenta tensiones de compresión y la otra, esfuerzos de tracción.

El material del núcleo es ligero y normalmente tiene un valor de módulo elástico bajo. Estructuralmente, sirve para varias funciones. En primer lugar, ofrece apoyo continuo a las caras externas y las mantiene unidas. Además, debe tener suficiente resistencia a la cizalladura para soportar tensiones transversales de cizalla y ha de tener también grosor suficiente para proporcionar una alta rigidez cortante (para resistir el pandeo). Las tensiones de tracción y de compresión en el núcleo son mucho más bajas que en las caras. La rigidez del material compuesto depende principalmente de las propiedades del material del núcleo y de su espesor; la rigidez a la flexión aumenta significativamente con el aumento de espesor del núcleo. Además, es esencial que las caras estén unidas fuertemente al núcleo. El panel

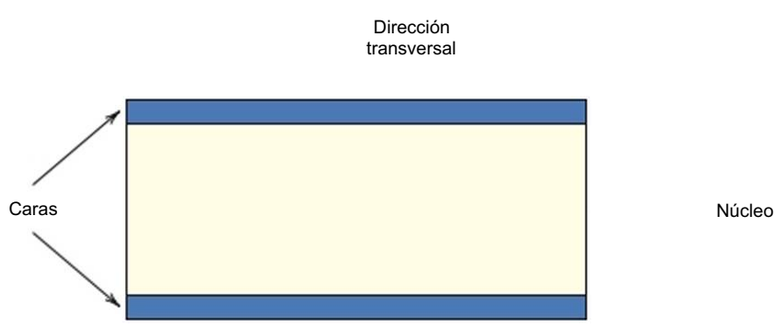



Figura 16.17
Diagrama esquemático de la sección transversa] de un panel sándwich.

sándwich es un compuesto rentable dado que los materiales del núcleo son menos costosos que los materiales utilizados para las caras.

Los materiales del núcleo se clasifican normalmente en tres categorías: espumas rígidas poliméricas, madera y panal de abeja *(honeycomb).*

- Tanto polímeros termoplásticos como termoestables se utilizan en forma de espuma rígida; estos incluyen (y se clasifican de menor a mayor precio) espumas de policstireno, de fenol formaldehído (fcnólicas), de poliurctano, de poli(cloruro de vinilo), de polipropileno, de polieterimida y de polimetacrilimida.
- La madera de balsa también se usa habitualmente como material central por varias razones: (1) su densidad es extremadamente baja (0,10 a 0,25 g/cm$^3$), pero es más alta que la de otros materiales de núcleo; (2) es relativamente barata; y (3) tiene valores de resistencia a la compresión y al cizallamiento relativamente altos.
- Otro núcleo popular son las estructuras "panal de abeja" *(honeycomb),* consistente en una estructura de finas láminas en forma de células (hexagonales y también con otras configuraciones), con ejes orientados perpendicularmente a los planos de las caras; la Figura 16.18 muestra una sección de un panel sándwich con núcleo de panal hexagonal. Las propiedades mecánicas de los panales son anisotrópicas: la resistencia a tracción y a compresión son mayores en una dirección paralela al eje de las células, mientras que la resistencia a la cizalladura es mayor en el plano del panel. La resistencia y la rigidez de las estructuras en panal dependen del tamaño de la célula, del espesor de la pared celular y del material constitutivo del panal. Las estructuras de panal de abeja poseen también excelentes características de amortiguación acústica y de vibraciones, a causa de la elevada fracción de volumen de espacio vacío dentro de cada célula. Los panales se fabrican a partir de láminas delgadas y los materiales utilizados para estas estructuras incluyen metales (principalmente aluminio, aleaciones de titanio, aleaciones ricas en níquel y acero inoxidable), polímeros (polipropileno, poliuretano, papel kraft, que es un papel marrón duro utilizado para las bolsas de la compra en supermercados y para fabricar cartón) y fibras de aramida.

Los paneles sándwich se utilizan en una amplia variedad de aplicaciones en aeronáutica (bordes de ala, radomos, carenados, góndolas de motores, alerones, timones, estabilizadores y palas de rotor de helicópteros); construcción (elementos arquitectónicos de acabado de edificios, fachadas decorativas y superficies interiores, sistemas aislantes de techos y paredes, paneles de salas limpias, elementos de interiorismo); automoción (techos, interiores de vehículos, compartimentos de equipaje y maleteros y cobertura de ruedas de recambio); y marinas (mamparas, mobiliario, paneles de pared, de techo y de partición).

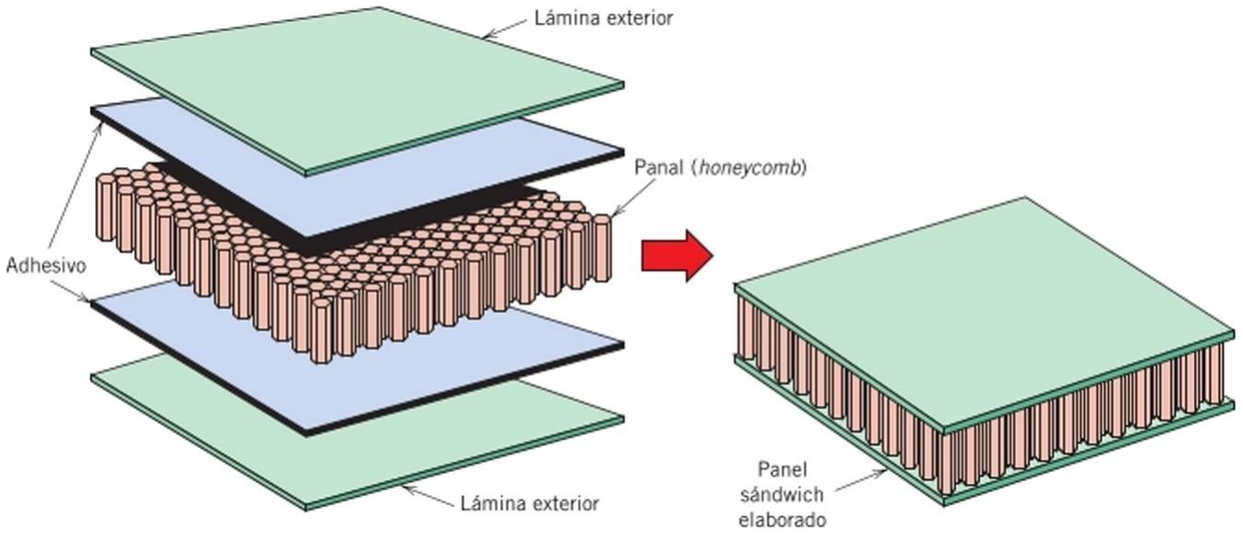



Figura 16.18 Diagrama esquemático de la construcción de un panel sándwich con un núcleo de panal de abeja *(honeycomb).* (Reproducción autorizada de *Engineered Material Handbook,* Vol. 1, Com/MK/res, ASM International. Materials Park, OH, 1987).

## CONTENIDOS INNOVADORES

### *Materiales compuestos en el Boeing 787 Dreamliner*

Con la llegada del Boeing 787 Dreamliner (Figura 16.9) ha comenzado recientemente una revolución en el uso de materiales compuestos para aviones comerciales. Este avión bimotor, de larga distancia y de tamaño medio (de 210 a 290 pasajeros), es el primero en el que se han utilizado materiales compuestos para la mayoría de los elementos de construcción. Por tanto, es más ligero en peso que sus predecesores, lo que implica a una mayor eficiencia de combustible (reducción del 20% aproximadamente), menos emisiones y mayor distancia de vuelo. Además, esta construcción con materiales compuestos aumenta la comodidad, ya que los niveles de presión de cabina y de humedad son mayores que los de sus antecesores y los niveles de ruido se han reducido. Asimismo, los compartimentos de equipaje de cabina son más espaciosos y las ventanas son más grandes.

Los materiales compuestos representan el 50% (en peso) del Dreamliner y las aleaciones de aluminio, el 20%. A modo de contraste, el Boeing 777 se compone de un 11 % de materiales compuestos y un 70% de aleaciones de aluminio. Las proporciones de composite y de aluminio, así como los contenidos de otros materiales utilizados en la construcción tanto de los aviones 777 como de los 787 (aleaciones de titanio, acero y otros), se enumeran en la Tabla 16.11.

Con diferencia, las estructuras de materiales compuestos más comunes son laminados de fibra continua de carbono-epoxi, la mayoría de los cuales se utilizan en el fuselaje (Figura 16.20). Estos laminados se componen de cintas prepreg que se ponen una sobre otra en orientaciones predeterminadas utilizando un equipo de colocación de cinta continua. Una sección de fuselaje de una sola pieza (o *cañón)* está fabricada de esta forma, seguido de un curado a presión en autoclave. Seis

**Tabla 16.11** Tipos de material y composiciones para aviones Boeing 787 y 777.

| | Composición del material (porcentaje en peso) | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Aviones | Materiales compuestos | Aleaciones de Al | Aleaciones de Ti | Aceros | Otros |
| 787 | 50 | ~20 | | ¡5″ ÍÓ “ | |
| 777 | II 70 | | | 7 | 111 |

de estas unidades de cañón están unidas entre sí para formar el fuselaje completo. En aviones comerciales anteriores, los principales elementos de la estructura del fuselaje se sujetaban usando remaches. Las ventajas de esta estructura de secciones de material compuesto, respecto a los diseños anteriores con aleaciones aluminio, incluyen lo siguiente:

- Reducción de los costes de montaje (se unían aproximadamente 1500 planchas de aluminio, con lo que se eliminan aproximadamente 50000 remaches).
- Reducción de costes de mantenimiento programado y de inspecciones de grietas de corrosión y fatiga.
- Reducción de la resistencia aerodinámica, pues los remaches que sobresalen de las superficies aumentan la resistencia del viento y disminuyen la eficiencia del combustible.

El fuselaje del Dreamliner fue el primer intento de producción masiva de gran cantidad de estructuras de material compuesto, formadas por fibras de carbono embebidas en un polímero termoestable (p. ej., re-

**Figura 16.19** Boeing 787 Dreamliner.

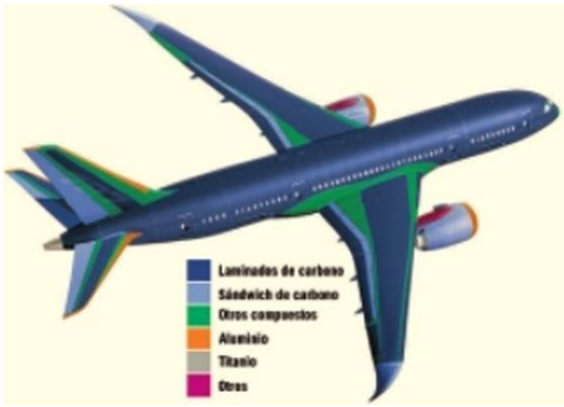



**Figura 16.20** Ubicaciones de los diferentes tipos de materiales utilizados en el Boeing 787 Dreamliner. (Adaptación de Ghabchi, Arash, “Thermal Spray at Boeing: Past, Present, and Future”. *International Thermal Spray & Surface Engineering (iTSSe),* Vol. 8. n° 1, febrero 2013, ASM International, Materials Park, OH.)

sina epoxi). Por tanto, se hizo necesario para Boeing (y sus subcontratistas) el desarrollo e implementación de nuevas c innovadoras técnicas de fabricación.

Como se muestra en la Figura 16.20, también se utilizan laminados de carbono en las estructuras de las alas y de la cola. Los otros compuestos que se indican en esta misma ilustración son de resina epoxi reforzada con fibra de vidrio y compuestos híbridos con fibras de vidrio y de carbono. Estos otros compuestos se utilizan principalmente en la cola y en los bordes de salida de las alas.

Los paneles sándwich se utilizan en las *góndolas* (receptáculos de los motores) así como en componentes de la cola (Figura 16.20). Las caras de la mayoría de estos paneles son laminados de fibra de carbono-cpoxi, mientras que los núcleos son estructuras alveolares de panal de abeja, fabricados habitualmente con chapa de aluminio. La reducción de mido de algunos componentes de la góndola se ha incrementado mediante la incorporación de un material no metálico ("cobertura") dentro de los alveolos de la estructura celular.

## 16.16 NANOCOMPUESTOS

nanocompucsto

El mundo de los materiales está experimentando una revolución con el desarrollo de una nuevo tipo de materiales compuestos, los nanocompuestos. Se componen de partículas nanométricas (o *nanopartículas)** que están embebidas en un material que actúa de matriz. Se diseñan para conseguir propiedades mecánicas, eléctricas, magnéticas, ópticas, térmicas y biológicas superiores a las de los materiales de soporte convencionales; además, estas propiedades se pueden adaptar para su uso en aplicaciones específicas. De aquí que los nanocompuestos se están convirtiendo en un tipo de tecnología moderna.[6]

Un fenómeno interesante y novedoso acompaña a la disminución de tamaño de una nanopartícula, ya que sus propiedades físicas y químicas experimentan cambios drásticos; además, el grado de cambio depende del tamaño de la partícula (es decir, del número de átomos); por ejemplo, el comportamiento magnético permanente de algunos materiales como hierro, cobalto u óxido de hierro ($Fe_3O_4$), desaparece en partículas que tienen diámetros menores de aproximadamente 50 nm.

Dos factores explican estas propiedades inducidas por el tamaño de las nanopartículas: (1) el aumento de la relación entre el área de la superficie y el volumen de la partícula; y (2) el tamaño de la partícula. Como se indica en la Sección 4.6, los átomos de la superficie se comportan de manera diferente que los átomos situados en el interior de un material. En consecuencia, como el tamaño de una partícula disminuye, la proporción relativa de átomos de la superficie y átomos del interior aumenta; esto significa que los fenómenos de superficie comienzan a dominar. Además, para partículas extremadamente pequeñas, empiezan a aparecer efectos cuánticos.

Aunque los materiales de la matriz de los nanocompuestos pueden ser metales y cerámicos, los más comunes son poliméricos. Para los *nanocompuestos poliméricos* se utilizan matrices tcrmocstablcs, clastoméricas y, en particular, resinas epoxi, poliurctanos, polipropileno, policarbonato, poli(tereftalato de etilcno), resina de silicona, poli(metacrilato de metilo), poliamidas (nylon), poli(cloruro de vinilideno), alcohol vindico, caucho de butilo y caucho natural.

Las propiedades de un nanocompuesto dependen no sólo de las propiedades de la matriz y las nanopartículas, sino también de la forma y concentración de las nanopartículas, así como de las características interfaciales matriz-nanopartícula. La mayoría de los nanocompuestos de uso comercial actualmente se clasifican según tres tipos generales de nanopartículas: *nanocarhonos, nanoarcillas* y *partículas de nanocristales.*

- En el grupo de nanocarbonos se incluyen los nanotubos de carbono de pared sencilla o multicapa, así como capas de grafeno (Sección 14.17) y nanofíbras de carbono.
- Las nanoarcillas son silicatos laminares (Sección 4.11) y el más común es la arcilla de montmorillonita.

'Para ser calificada como nanopartícula, la dimensión mayor de una partícula debe ser inferior a 100 nm.

[6]El caucho reforzado con negro de humo (Sección 16.2) es un ejemplo de nanocompuesto; los tamaños de partícula suelen oscilar entre 20 y 50 nm. La presencia de partículas de negro de humo mejoran la resistencia y tenacidad, así como la resistencia al desgarro y a la abrasión.

Este fenómeno se denomina *superparamagnetismo;* las partículas superparamagnéticas embebidas en una matriz se utilizan para el almacenamiento magnético, que se comenta en la Sección 21.11.

- La mayoría de los nanocristales de partículas son óxidos inorgánicos de silicio, de aluminio, de zirconio, de hafnio y de titanio.

La carga de nanopartículas (es decir, su concentración) varía considerablemente y depende de la aplicación. Por ejemplo, las concentraciones de nanotubos de carbono del orden de un 5% en peso pueden conducir a un significativo aumento de la resistencia y la rigidez. Sin embargo, se requiere entre un 15% y un 20% en peso de nanotubos de carbono para alcanzar los niveles de conductividad eléctrica necesarios para algunas aplicaciones (p. cj., para proteger una estructura de nanocomposite de experimentar descargas electrostáticas).

Uno de los principales retos en la producción de materiales nanocompuestos está relacionado con su procesado. Para la mayoría de las aplicaciones, las partículas de tamaño nanométrico deben dispersarse de manera uniforme y homogénea dentro de la matriz. Se han establecido técnicas de dispersión y de fabricación que continúan desarrollándose para producir materiales con las propiedades deseadas.

Los nanocompuestos han despertado el interés de diversos sectores de tecnología e industria, entre ellos:

- **Recubrimientos barrera antigás.** La frescura y la caducidad de los alimentos y bebidas pueden aumentar cuando se envasan en bolsas o recipientes rccubicrtos con películas de nanocompuestos. Normalmente, estas películas están compuestas de nanopartículas de arcilla montmorillonita que han sido *exfoliadas* (separadas una de otra) y durante la incorporación en la matriz polimèrica están alineadas de tal manera que sus ejes laterales son paralelos al plano del recubrimiento. Además, los recubrimientos pueden ser transparentes. La presencia de partículas de nanoarcilla representa la capacidad de la película para retener moléculas de $H_2O$ de manera efectiva en los alimentos envasados (para preservar la frescura) y moléculas de $CO_2$ en bebidas carbonatadas (para retener la efervescencia), y también impedir la entrada de las moléculas de $O_2$ del ambiente exterior (para proteger los alimentos envasados de la oxidación). Estas partículas actúan como plaquetas en barreras multicapa a la difusión de moléculas de gas, es decir, que ralentizan la velocidad de difusión, porque las moléculas de gas deben cruzar las nanopartículas que encuentran a través del recubrimiento. Otro de los activos de estos recubrimientos es su reciclabilidad.

  Los recubrimientos nanocompuestos también se utilizan para aumentar la retención de presión de aire en los neumáticos de automóviles y en pelotas de tenis, fútbol, etc. Estos recubrimientos están compuestos de pequeña plaquetas exfoliadas de vermiculita[s] que están incrustadas en la goma del neumático o de la pelota. Asimismo, las partículas de plaquetas se alinean de la misma manera que los recubrimientos para alimentos/bebidas descritos anteriormente, de tal manera que la difusión de moléculas de aire presurizado a través de las paredes de goma se suprime.
- **Almacenamiento de energía.** Los nanocomposites de grafeno se utilizan en los ánodos de las pilas ion-litio, que son baterías recargables que almacenan la energía eléctrica en vehículos eléctricos híbridos. Las superficies de los electrodos nanocompuestos que están en contacto con el electrolito de litio son mayores que las de los electrodos convencionales. La capacidad de la batería es superior, los ciclos de vida son más largos y se obtiene el doble de potencia en la velocidad carga/descarga cuando se utilizan ánodos de nanocomposite de grafeno.
- **Revestimientos barrera antifuego.** Las barreras consisten en recubrimientos delgados de compuestos con nanotubos de carbono de pared múltiple dispersados en matrices de silicona, que presentan características excepcionales de barrera protectora (es decir, protección de la combustión y de la descomposición). Además, ofrecen resistencia a la abrasión y al rayado, no producen gases tóxicos y son extremadamente adherentes a la mayoría de las superficies de vidrio, metal, madera, plástico y composites. Estos revestimientos se utilizan en la industria aeroespacial, aeronáutica, electrónica y aplicaciones industriales, y normalmente aplicada en los alambres y cables, espumas, tanques de combustible y materiales compuestos reforzados.

*La vermiculita es otro componente del grupo de silicatos laminares comentado en la sección 4.11.

- **Restauraciones dentales.** Algunos materiales desarrollados recientemente para restauraciones dentales (empastes) son nanocompuestos poliméricos. Los materiales cerámicos nanorreforzados incluyen nanopartículas de óxido de silicio (de aproximadamente 20 nm de diámetro) y nanoelusters consistentes en aglomerados débilmente ligados de partículas nanomctricas de óxido de silicio y de óxido de zirconio. La mayoría de los materiales de matriz polimèrica pertenecen a la familia del dimetacrilato. Estos nanocompuestos de restauración tienen alta tenacidad de fractura, son resistentes al desgaste, presentan tiempos de curado cortos y poca contracción, y se les puede dar el color y la apariencia de los dientes naturales.
- **Aumento de la resistencia mecánica.** Por adición de nanotubos de carbono de paredes múltiples en resinas cpoxi se obtienen polímeros nanocompuestos de alta resistencia y baja densidad; los contenidos de nanotubos requeridos oscilan entre el 20% y el 30% en peso. Estos nanocompuestos se utilizan en palas de turbinas eólicas, así como en algunos equipamientos deportivos (raquetas de tenis, bates de béisbol, palos de golf, esquís, cuadros de bicicleta, cascos de barcos y mástiles).
- **Disipación electrostática.** El movimiento de combustibles altamente inflamables en automoción y aeronaves puede conducir a la producción de cargas estáticas en recipientes y conductos poliméricos. Si no se eliminan, estas cargas pueden generar chispas y la posibilidad de explosión. Sin embargo, si las los conductos de combustible se hacen eléctricamente conductores, pueden disiparse tales acumulaciones de carga. La incorporación de nanotubos de carbono de paredes múltiples en el polímero (normalmente contenidos de hasta 15-20% en peso), inducen conductividades adecuadas sin comprometer otras propiedades del polímero.

El número de aplicaciones comerciales de nanocompuestos se está acelerando rápidamente y se puede esperar un espectacular aumento en el número y la diversidad de futuros nanocompuestos. La evolución de las técnicas de producción hacen prever, sin duda, el desarrollo de matrices metálicas y cerámicas de materiales nanoncompuestos, además de los polímeros. Determinados sectores comerciales utilizarán los materiales nanocompuestos en una gran variedad de aplicaciones, como por ejemplo, en células de combustible, células solares, administración de fármacos, aplicaciones biomédicas, electrónica, optoclcctrónica y automoción (lubricantes, pinturas antirrasguños, carrocería y todo lo que hay bajo el capó).

Una lata de pelotas de tenis de la marca Double Core y una pelota individual. Cada bola conserva su presión original y rebota dos veces más que una pelota convencional debido a que el núcleo interior tiene un recubrimiento-barrera de nanocomposite que consiste en una matriz de caucho de butilo, dentro de la cual están incrustadas plaquetas delgadas de vermiculita. Estas partículas inhiben la pcrmcación de las moléculas de aire a través de las paredes de la pelota. (Cortesía de Wilson Sporting Goods Company).

## RESUMEN

**Introducción**

- Los materiales compuestos o composites son materiales multifase elaborados artificialmente que presentan una combinación de las mejores propiedades de las fases constituyentes.
- Generalmente una fase es continua (la matriz) y rodea completamente a la otra (fase dispersa).
- En esta discusión los compuestos se clasifican en reforzados con partículas, reforzados con fibras y estructurales.

**Materiales compuestos con partículas grandes**

- Los compuestos endurecidos por dispersión y los compuestos reforzados con partículas grandes se clasifican en la categoría de composites reforzados con partículas.

**Materiales compuestos consolidados por dispersión**

- Para fortalecer la dispersión, el aumento de la resistencia se logra mediante partículas extremadamente pequeñas de la fase dispersa, que inhiben los movimientos de las dislocaciones.
- El tamaño de las partículas es normalmente mayor en materiales compuestos de partículas grandes, cuyas características mecánicas se ven reforzadas por la acción de refuerzo.
- En materiales compuestos de partículas grandes, los valores de módulo elástico superior e inferior dependen de los módulos y de las fracciones volumétricas de la fase matriz y de la fase de partículas según las expresiones de la regla de las mezclas Ecuaciones 16.1 y 16.2.
- El hormigón, que es un material compuesto de partículas grandes, consiste en un agregado de partículas unidas entre sí con cemento. En el caso del hormigón de cemento Portland, el agregado se compone de arena y grava; la unión de cemento se desarrolla como resultado de las reacciones químicas entre el cemento Portland y el agua.
- La resistencia mecánica del hormigón puede mejorarse mediante métodos de refuerzo (p. cj., incorporando varillas de acero o alambres en el hormigón fresco)

**Influencia de la longitud de la fibra**

- En los diversos tipos de materiales compuestos, el potencial de eficiencia del refuerzo es mayor en aquellos que están reforzados con fibras.
- En materiales compuestos reforzados con fibras, una carga aplicada se transmite y se distribuye entre las fibras a través de la fase matriz, que en la mayoría de los casos es al menos moderadamente dúctil.
- Es posible un refuerzo significativo sólo si la unión matriz-fibra es fuerte. La eficiencia del refuerzo depende de la longitud de la fibra, ya que en los extremos de la misma se interrumpe el refuerzo.
- Para cada combinación fibra-matriz, existe una longitud crítica ($/_c$) que depende del diámetro de la fibra y de la resistencia de la unión fibra-matriz según la Ecuación 16.3.
- La longitud de las fibras continuas es muy superior a este valor crítico ($/ > 15/_c$), mientras que las fibras más cortas son discontinuas.

**Influencia de la concentración y orientación de las fibras**

- Según la longitud y orientación de la fibra, se distinguen tres tipos diferentes de materiales compuestos reforzados con fibras:
  - Continua y alineada (Figura 16.8a), en los que las propiedades mecánicas son altamente anisotrópicas. En la dirección de alineación, el refuerzo y la resistencia son máximos; en la perpendicular a la alineación, son mínimos.
  - Discontinua y alineada (Figura 16.86). En la dirección longitudinal se aprecian valores de resistencia y rigidez significativos.
  - Discontinua y orientada al azar (Figura 16.8c). A pesar de algunas limitaciones en la eficiencia de refuerzo, las propiedades son isotrópicas.
- Para materiales compuestos reforzados con fibras continuas y alineadas, se han desarrollado expresiones de la regla de las mezclas para el módulo en ambas orientaciones, longitudinal y transversal (Ecuaciones 16.10 y 16,16), así como una ecuación para la resistencia longitudinal (Ecuación 16.17).

- En los materiales compuestos con fibras discontinuas *y* alineadas, las ecuaciones de resistencia responden a dos situaciones diferentes:
  Cuando $l > l_c$, la Ecuación 16.18 es válida.
  Cuando $l < l_c$, es conveniente utilizar la Ecuación 16.19.
- En materiales compuestos con fibras discontinuas y orientadas aleatoriamente el módulo elástico se determina mediante la ecuación 16.20.

### La fase fibra

- Según el diámetro y el tipo de material, los refuerzos de fibras se clasifican en:
  Whiskers, que son monocristales extremadamente fuertes que tienen diámetros muy pequeños.
  Fibras, que normalmente son polímeros o materiales cerámicos y que pueden ser amorfos o policristalinos.
  Alambres, que son de metales o aleaciones y tienen diámetros relativamente grandes.

### La fase matriz

- Aunque se utilizan materiales de los tres tipos básicos para las matrices, los más comunes son polímeros y metales.
- La fase matriz normalmente realiza tres funciones:
  Unir las fibras entre sí y transmitir una carga aplicada externamente a las fibras.
  Proteger las fibras individuales de daños en la superficie.
  Evitar la propagación de grietas de fibra a fibra.
- Los materiales compuestos reforzados con fibras se clasifican a veces según el tipo de matriz; dentro este esquema hay tres clasificaciones: compuestos de matriz polimerica, metálica y cerámica.

### Materiales compuestos de matriz polimèrica

- Los compuestos de matriz polimèrica son los más comunes; pueden ser reforzados con vidrio, fibras de carbono y aramida.

### Materiales compuestos de matriz metálica

- Las temperaturas de uso son mayores para los compuestos de matriz metálica (MMC) que para los compuestos de matriz polimerica. Los MMC utilizan también una gran variedad de tipos de fibras y whiskers como refuerzo.

### Materiales compuestos de matriz cerámica

- Con los materiales compuestos de matriz cerámica, el objetivo de diseño radica en aumentar la resistencia a la fractura. Esto se logra por las interacciones entre el avance de las grietas y las partículas de la fase dispersa.
- El endurecimiento por transformación es una técnica para mejorar el valor de $K_{Ic}$.

### Materiales compuestos carbono-carbono

- Los compuestos de carbono-carbono se componen de fibras de carbono embebidas en una matriz de carbono pirolizada.
- Estos materiales son caros y se utilizan en aplicaciones que requieren elevados valores de resistencia y rigidez (que se conservan a temperaturas elevadas), así como buenos valores de resistencia a la fluencia y de tenacidad de fractura.

### Materiales compuestos híbridos

- Los materiales compuestos híbridos contienen al menos dos tipos de fibras diferentes. Mediante el uso de híbridos es posible diseñar materiales compuestos que tienen un interesante conjunto de propiedades.

### Procesado de materiales compuestos reforzados con fibras

- Se han desarrollado varias técnicas de procesamiento de compuestos para asegurar una distribución uniforme de fibra y un alto grado de alineación.
- Los componentes de material compuesto de longitud continua y sección constante se elaboran por pultrusión, a partir de mechas de fibras impregnadas de resina que pasan a través de un molde.
- Los materiales compuestos utilizados para muchas aplicaciones estructurales se elaboran habitualmente mediante un proceso de apilado (ya sea manual o automatizado), en el que las capas de cinta preimpregnada (prepreg) se apilan sobre una superficie de la matriz del utillaje y posteriormente son totalmente curadas por la aplicación simultánea de calor y presión.
- Algunas estructuras se pueden fabricar mediante el bobinado automatizado de los filamentos, en el que hebras o estopas revestidas con resina o cinta prcimprcgnada se enrollan continuamente sobre un mandril, seguido de una operación de curado.

**Materiales compuestos estructurales**

- Se han comentado dos tipos generales de compuestos estructurales: compuestos laminares y paneles sándwich.
- Los compuestos laminares se componen de un conjunto de láminas de dos dimensiones que están unidas entre sí; cada lámina tiene una dirección de alta resistencia.
  - En el plano de laminado las propiedades dependen de la secuencia capa-a-capa de las direcciones de alta resistencia; en este sentido, existen cuatro tipos de laminados: unidireccionales, diagonales o de capas cruzadas, de capas alternas en ángulo y multidircccionalcs. Los laminados multidireccionales son los más isotrópicos, mientras que los laminados unidireccionales tienen el más alto grado de anisotropia.
  - Un material laminado común es la cinta prepreg unidireccional, que puede colocarse convenientemente y originar un material de alta resistencia en las orientaciones predeterminadas.
- Los paneles sándwich constan de dos caras de láminas fuertes y rígidas que están separadas por el material o estructura del núcleo. En estas estructuras se combinan relativamente altas resistencias con bajas densidades.
  - Los tipos básicos comunes son espumas rígidas de polímeros, maderas de baja densidad y estructuras de panal de abeja *(honeycomb).*
  - Las estructuras de panal de abeja se componen de estructuras alveolares (a menudo de geometría hexagonal) hechas de láminas delgadas; los ejes de la celda se orientan perpendicularmente a las láminas de recubrimiento.
- La mayor parte de los elementos de construcción del Boeing 787 Dreamliner son materiales compuestos de baja densidad (estructuras de panal de abeja y laminados de resina epoxi con fibras de carbono continuas).

**Nanocompuestos**

- Los nanocompuestos son nanomatcrialcs embebidos en una matriz (generalmente un polímero) y utilizan las propiedades inusuales de las partículas nanomctricas.
- Los tipos de nanopartículas incluyen nanocarbonos, nanoarcillas y partículas de nanocristales.
- La distribución uniforme y homogénea de las nanopartículas en la matriz es el principal desafio para la producción de materiales estructurales nanocompuestos.

## Términos y conceptos importantes

Cermct
Dirección longitudinal
Dirección transversal
Fase dispersa
Fibra
Hormigón
Hormigón armado
Hormigón prctcnsado
Material compuesto carbono-carbono
Material compuesto con partículas grandes
Material compuesto consolidado por dispersión
Material compuesto de matriz cerámica
Material compuesto de matriz metálica
Material compuesto de matriz polimèrica
Material compuesto estructural
Material compuesto híbrido
Material compuesto laminar
Material compuesto reforzado con fibras
Matriz
Módulo específico
Nanocompuesto
Panel sándwich
Prepreg
Principio de acción combinada
Regla de las mezclas
Resistencia específica
Whisker

## REFERENCIAS


Agarwal, B. D., L. J. Broutman y K. Chandrashekhara, *Analysis and Performance of Fiber Composites,* 3rd edition, Wiley, Hoboken. NJ. 2006.

Ashbee. K. H., *Fundamental Principles of Fiber Reinforced Composites,* 2nd edition, CRC Press, Boca Raton, FL, 1993.

*ASM Handbook.* Vol. 21, *Composites,* ASM International, Materials Park, OH, 2001.

Barbcro. E. J., *Introduction to Composite Materials Design,* 2nd edition, CRC Press, Boca Raton, FL, 2010.

Chawla, K. K., *Composite Materials Science and Engineering.* 3rd edition. Springer, New York. 2012.

Gerdeen, J. C., II. W. Lord y R. A. L. Rorrer, *Engineering Design with Polymers and Composites.* 2nd edition, CRC Press, Boca Raton, FL, 2005.

Hull, D. y T. W. Clync. *An Introduction to Composite Materials,* 2nd edition. Cambridge University Press, New York. 1996.

Mallick, P. K. (editor). *Composites Engineering Handbook,* Marcel Dekker, New York. 1997.

Mallick, P. K., *Fiber-Reinforced Composites: Materials, Manufacturing, and Design,* 3rd edition, CRC Press, Boca Raton, FL, 2008.

Strong, A. B., *Fundamentals of Composites: Materials, Methods, and Applications.* 2nd edition. Society of Manufacturing Engineers, Dearborn, MI, 2008.

# CUESTIONES Y PROBLEMAS

## Materiales compuestos de partículas grandes

**16.1** Las propiedades mecánicas del aluminio se pueden mejorar mediante la incorporación de finas partículas de óxido de aluminio ($A1_2O_3$). Dado que los módulos elásticos de estos materiales son, respectivamente, 69 GPa y 393 GPa, representar gráficamente los valores del módulo elástico frente al porcentaje en volumen de ALO, en Al, de O a 100% en volumen, utilizando las expresiones del límite superior e inferior.

**16.2** Estimar los valores máximo y mínimo de conductividad térmica para un cermet que contiene 90% vol de partículas de carburo de titanio (TiC) en una matriz de cobalto. Suponer conductividad térmica de 27 y 69 W/mK. para TiC y Co, respectivamente.

**16.3** Un material compuesto de panículas grandes consta de partículas de tungsteno en una matriz de cobre. Si las fracciones en volumen de tungsteno y de cobre son 0,60 y 0,40, respectivamente, estimar el limite superior para la rigidez específica de este compuesto dados los datos siguientes.

| | Densidad | Módulo clástico (GPa) |
|---|---|---|
| Cobre | 8,9 | 110 |
| Tungsteno | 19,3 | 407 |

**16.4** **(a)** ¿Cuál es la diferencia entre cemento y hormigón?

**(b)** Citar tres limitaciones importantes que restringen el uso del hormigón como material estructural.

**(c)** Explicar brevemente tres técnicas que son utilizadas para fortalecer el hormigón por refuerzo.

## Materiales compuestos consolidados por dispersión

**16.5** Citar una similitud y dos diferencias entre el proceso de endurecimiento por precipitación y el de consolidación por dispersión.

## Influencia de la longitud de la fibra

**16.6** Para una combinación de matriz epoxi con fibra de vidrio, la relación entre la longitud crítica y el diámetro de la fibra es 60. Con los datos de la Tabla 16.4, determinar la resistencia de la unión fibra-matriz.

**16.7** **(a)** Para un compuesto reforzado con fibras, la eficiencia de refuerzo // depende de la longitud de la fibra / según

$$\underline{Z-2x}$$

donde $x$ representa la longitud de la fibra en cada extremo que no contribuye a la transferencia de carga. Representar gráficamente los valores de // frente a / para / = 50 mm, suponiendo que x = 0,80 mm.

**(b)** ¿Qué longitud se requiere para una eficiencia de refuerzo de 0,80?

## Influencia de la orientación y concentración de las fibras

**16.8** Se va a elaborar un material compuesto reforzado con fibras alineadas que consiste en un 30% en volumen de fibras de carburo de silicio y un 70% vol de matriz de policarbonato; las características mecánicas de estos dos materiales son las siguientes:

| | Módulo elástico \|GPa\| | Resistencia a tracción \|MPa\| |
|---|---|---|
| Carburo de silicio | 400 | 3900 |
| Pol icarbonato | 2,4 | 65 |

La tensión de la matriz cuando la fibra se rompe es de 45 MPa.

En este material compuesto, calcular

**(a)** la resistencia longitudinal y

**(b)** el módulo elástico longitudinal.

**16.9** ¿Es posible elaborar un material compuesto de matriz epoxi y fibra de aramida continua y orientada, que tenga módulos clásticos longitudinales y transversales de 57,1 GPa y 4,12 GPa, respectivamente? ¿Por qué sí o por qué no? Suponer que el valor del módulo elástico de la resina epoxi es de 2,4 GPa.

**16.10** En un compuesto reforzado con fibras continuas y orientadas, los módulos clásticos en las direcciones longitudinal y transversal son 19,7 y 3,66 GPa, respectivamente. Si la fracción de volumen de fibra es 0,25, determinar los módulos elásticos de las fases fibra y matriz.

**16.11** **(a)** Verificar, en la Ecuación 16.11, la validez de la expresión de relación de carga fibra/matriz

**(b)** ¿Cuál es la relación $F_f/ F_c$ en términos de $E_f, E_m$ y $V$?

**16.12** En un compuesto de nylon 6,6 reforzado con fibras de vidrio alineadas y continuas, las fibras soportan el 96% de una carga aplicada en la dirección longitudinal.

**(a)** Utilizando los datos facilitados, determinar la fracción de volumen de fibras que se requiere.

**(b)** ¿Cuál es la resistencia a tracción de este compuesto? Suponer que el esfuerzo de la matriz al romperse la fibra es de 30 MPa.

| | Módulo elástico [GPa] | Resistencia a tracción [MPa] |
|---|---|---|
| Fibra de vidrio | 72,5 | 3400 |
| Nylon 6,6 | 3,0 | 76 |

**16.13** Suponer que el compuesto descrito en el problema 16.8 tiene un área de sección transversal de 325 mm² y se somete a una carga longitudinal de 44600 N.

**(a)** Calcular la relación de carga de fibra/matriz.

**(b)** Calcular las cargas reales soportadas por ambas fases, fibra y matriz.

**(c)** Calcular la magnitud de la tensión sobre cada una de las fases.

**(d)** ¿Que tensión experimenta el compuesto?

**16.14** Un compuesto reforzado con fibra continua y alineada que tiene un área en sección transversal de 1140 $mm^2$ se somete a una carga de tracción externa. Si las tensiones soportadas por las fases fibra y matriz son de 156 MPa y 2,75 MPa, respectivamente; la fuerza soportada por la fase fibra es de 74000 N; y la deformación longitudinal total es de 1,4 x 10 \ determinar:

**(a)** la fuerza soportada por la fase matriz,

**(b)** el módulo elástico del material compuesto en la dirección longitudinal, y

**(c)** los valores de módulo clástico de la fibra y de la matriz.

**16.15** Calcular la resistencia longitudinal de un material compuesto de matriz cpoxi y fibras de carbono alineadas, con una fracción de volumen de fibras de 0,25, suponiendo lo siguiente: (1) un diámetro medio de fibra de 20 x 10 ' mm; (2) una longitud media de fibra de 5 mm; (3) una resistencia a fractura de la fibra de 2,5 GPa; (4) una fuerza de unión fibra-matriz de 90 MPa; (5) una tensión en la matriz a la rotura de la fibra de 10,0 MPa; y (6) una resistencia a tracción de la matriz de 80 MPa.

**16.16** Se desea elaborar un material compuesto de matriz cpoxi y fibras de carbono alineadas que tenga una resistencia a tracción longitudinal de 750 MPa. Calcular la fracción de volumen de fibras necesaria si (1) los valores promedio de diámetro y longitud de la fibra son 1,2 x 10 ² mm y 1 mm, respectivamente; (2) la resistencia a rotura de la fibra es de 5000 MPa; (3) la resistencia de la unión fibra-matriz es de 25 MPa; y (4) la tensión en la matriz a la rotura de la fibra es de 10 MPa.

**16.17** Calcular la resistencia a tracción longitudinal de un material compuesto de matriz epoxi y fibra de vidrio alineada en el que el diámetro medio de fibra y la longitud son 0,010 mm y 2,5 mm, respectivamente, y la fracción de volumen de fibras es de 0,40. Suponer que (1) la resistencia de la unión fibra-matriz es de 75 MPa; (2) la resistencia a fractura de las fibras es de 3500 MPa; y (3) la tensión de la matriz a la rotura de la fibra es de 8,0 MPa.

**16.18** **(a)** A partir de los valores de módulo elástico de la Tabla 16.2 para materiales compuestos de policarbonato reforzado con fibra de vidrio, determinar el valor del parámetro de eficiencia de la fibra para 20, 30 y 40% vol de fibras.

**(b)** Calcular el módulo elástico para 50% vol de fibras de vidrio.

### *La fase fibra*
### *La fase matriz*

**16.19** En un compuesto de matriz polimcrica reforzado con fibras:

**(a)** Citar tres funciones de la fase matriz.

**(b)** Comparar las características mecánicas deseadas de las fases matriz y fibra.

**(c)** Citar dos razones por las que debe haber un fuerte vínculo entre la fibra y la matriz en su intercara.

**16.20** **(a)** ¿Cuál es la diferencia entre la matriz y la fase dispersa en un material compuesto?

**(b)** Contrastar las características mecánicas de la matriz y de las fases dispersas para compuestos reforzados con fibras.

### *Compuestos de matriz? po/imerica*

**16.21** **(a)** Calcular la resistencia específica longitudinal de compuestos de epoxi reforzados con fibra de vidrio, fibra de carbono y fibra de aramida (datos en la Tabla 16.5) y compararlos con los de las siguientes aleaciones: acero inoxidable martensítico 440A templado y revenido (315 °C), acero al carbono 1020 normalizado, aleación de aluminio 2024-T3, latón C36000 hcchurado en frío (revenido $HO_2$), aleación de magnesio AZ31B laminada y aleación de titanio TÍ-6A1-4V recocida.

**(b)** Comparar los valores de módulo específico de los mismos tres compuestos de cpoxi reforzados con fibra con las mismas aleaciones metálicas. Los valores de densidad, resistencia a tracción y módulo elástico para estas aleaciones metálicas se puede encontrar en las Tablas B.l, B.4 y B.2, respectivamente, en el Apéndice B.

**16.22** **(a)** Enumerar cuatro razones que justifiquen el uso de la fibra de vidrio como material de refuerzo.

**(b)** ¿Qué importancia tiene el estado superficial de la fibra de vidrio?

**(c)** ¿Que precauciones se toman para proteger la fibra de vidrio?

**16.23** Citar la diferencia entre carbono y grafito.

**16.24** **(a)** Citar diversas razones que justifiquen el gran volumen de aplicaciones de los compuestos reforzados con fibra de vidrio.

**(b)** Citar algunas limitaciones de estos compuestos.

### *Materiales compuestos híbridos*

**16.25** **(a)** ¿Qué es un material compuesto híbrido?

**(b)** Enumerar dos inconvenientes de los compuestos híbridos respecto a los compuestos de fibra normales.

**16.26** **(a)** Escribir una expresión para el módulo elástico de un compuesto híbrido con todas las fibras orientadas en la misma dirección.

**(b)** Calcular, mediante esta expresión, el módulo elástico longitudinal de un compuesto híbrido formado por aramida y fibra de vidrio en fracciones de volumen de 0,30 y 0,40, respectivamente, en una matriz de resina poliéster ($E_m$ = 2,5 GPa).

**16.27** Escribir una expresión general análoga a la Ecuación 16.16 para el módulo elástico transversal de un compuesto híbrido alineado consistente en dos tipos de fibras continuas.

### *Procesado de materiales compuestos reforzados con fibras*

**16.28** Describir brevemente los procesos de fabricación denominados pultrusión, bobinado de filamentos y prepreg; indicar las ventajas e inconvenientes de cada uno.

### *Materiales compuestos laminares Paneles sándwich*

**16.29** Describir brevemente los materiales compuestos laminares. ¿Cuál es la principal razón para fabricar estos materiales?

**16.30** **(a)** Describir brevemente los paneles sándwich.

**(b)** ¿Cuál es la principal razón para fabricar estos compuestos estructurales?

(c) ¿Cuál es la función de las caras y del núcleo?

### *Problemas de hoja de cálculo*

**16.1HC** Para un compuesto de matriz polimérica y fibra alineada, desarrollar una hoja de cálculo que permita calcular la resistencia a tracción longitudinal después de introducir los valores de los siguientes parámetros: fracción de volumen de fibras, diámetro medio de la fibra, longitud media de fibra, resistencia a rotura de la fibra, resistencia de la unión fibra-matriz, tensión de la matriz al romperse el material compuesto y resistencia a tracción de la matriz.

**16.2HC** Generar una hoja de cálculo para el diseño de un eje tubular compuesto (Ejemplo de diseño 16.1), para conocer qué fibras disponibles proporcionen la rigidez requerida y, de éstas posibilidades, cuál será la más barata. Las fibras son continuas y se deben alinear en paralelo al eje del tubo. Se pueden introducir valores para los siguientes parámetros: diámetros interior y exterior del tubo, longitud del tubo, máxima deflexión en el punto medio axial para alguna carga aplicada determinada, volumen máximo de fracción de fibra, módulos elásticos de matriz y de fibra, densidades de matriz y de fibra, y coste por unidad de masa para la matriz y para la fibra.

## PROBLEMAS DE DISEÑO

**16.1) 1** Los materiales compuestos se utilizan ampliamente en la elaboración de equipos deportivos.

**(a)** Enumerar por lo menos cuatro elementos deportivos diferentes que están hechos de materiales compuestos o que los contengan.

**(b)** Para uno de estos elementos, escribir un ensayo con los siguientes detalles: (1) citar los materiales que se utilizan para las fases matriz y dispersa, y, si es posible, las proporciones de cada fase; (2) mencionar la naturaleza de la fase dispersa (p. ej., fibras continuas); y (3) describir el proceso por el cual se elabora el elemento seleccionado.

### *Influencia de la orientación y concentración de las fibras*

**16.D2** Se desea producir un compuesto de resina cpoxi reforzada con fibras alineadas y continuas que contengan un máximo de 50% vol de fibras. Además, se requiere un módulo elástico longitudinal mínimo de 55 GPa, así como una resistencia a tracción mínima de 1310 MPa. De los siguientes materiales: fibra de vidrio E, carbono (módulo estándar PAN) y aramida, ¿qué candidatos son posibles y por qué? La resina epoxi tiene un módulo elástico de 3,1 GPa y una resistencia a la tracción de 75 MPa.

Suponer los siguientes niveles de tensión en la matriz epoxi al romperse la fibra: vidrio E, 70 MPa; carbono (módulo estándar PAN), 30 MPa; y aramida, 50 MPa. Otros datos de las fibras se encuentran en las Tablas B.2 y B.4 en el Apéndice B. Para aramida y fibras de carbono, utilizar la resistencia media calculada a partir de los valores mínimo y máximo.

**16.D3** Se proyecta fabricar un compuesto de epoxi reforzado con fibras de carbono continuas y orientadas con un módulo clástico mínimo de 83 GPa en la dirección de alineación de la fibra. La máxima densidad permitida es de 1,40. Con los datos indicados en la tabla, ¿es posible esta composición? ¿Por qué sí o por qué no? Suponer que la densidad del compuesto se determina utilizando una relación similar a la Ecuación 16.1 O¿/.

| | **Densidad** | **Módulo elástico \|<JPa\|** |
|---|---|---|
| Carbono | 1,80 | 260 |
| Epoxi | 1,25 | 2.4 |

**16.D4** Se proyecta fabricar poliéster reforzado con fibra de vidrio continua y alineada con una resistencia a tracción mínima de 1410 MPa en la dirección longitudinal. La máxima densidad posible es de 1,65. Utilizando los datos adjuntos determinar si es posible este compuesto y justificarlo. Suponer un valor de 18 MPa de esfuerzo en la matriz al romperse la fibra

| | **Densidad** | **Resistencia a tracción \|MPa\|** |
|---|---|---|
| Vidrio | 2,50 | 3500 |
| Poliéster | 1,35 | 50 |

**16.D5** Es necesario fabricar un material compuesto de matriz epoxi y fibra de carbono alineada y discontinua que tenga una resistencia a tracción longitudinal de 1900 MPa, con una fracción de volumen de fibra de 0,50. Calcular la resistencia a fractura de la fibra suponiendo que el diámetro medio de fibra y su longitud sean $10x10^{-'}$ mm y 3,5 mm, respectivamente. La resistencia del enlace fibra-matriz es de 40 MPa y la tensión de la matriz al romperse la fibra es de 12 MPa.

**16.D6** Un eje tubular similar al mostrado en la Figura 16.11 se va a diseñar con un diámetro exterior de 80 mm y una longitud de 0,75 m. La característica mecánica principal es la rigidez en términos del módulo elástico longitudinal. La rigidez se puede especificar como la deflexión máxima permisible en la flexión; cuando se somete a flexión por tres puntos, como se muestra en la Figura 14.11, una carga de 1000 N produce una deformación elástica máxima de 0,40 mm en la posición de punto medio.

Se utilizan fibras continuas orientadas en paralelo al eje del tubo; los posibles materiales para las fibras son vidrio, carbono de módulo estándar, carbono de módulo intermedio y carbono de módulo alto. El material de la matriz es una resina epoxi con una fracción de volumen de fibra de 0,35.

**(a)** Decidir cuáles de los cuatro tipos de fibra son posibles candidatos para esta aplicación y, para cada candidato, determinar el diámetro necesario con los anteriores criterios.

**(b)** Para cada candidato, determinar el coste y en base a esto, especificar la fibra que sería menos costosa.

El módulo, la densidad y los datos de costes para los materiales de fibra y matriz están en la Tabla 16.6.

# 17 Fabricación y procesado de materiales en ingeniería

(a)

(a) Lata de refresco de aluminio en diversas etapas de su proceso de producción. La lata se forma a partir una lámina de aleación de aluminio. Las operaciones de producción incluyen = el diseño, el hechurado, el recorte, la É limpieza, la decoración y la formación del cuello y de la brida.
(ó) *Un operario inspecciona una bobina de* 5 *chapa de aluminio.*

(b)

C■ William D. Callister. Jr.

## ¿POR QUÉ ESTUDIAR *Fabricación y procesado de materiales en ingeniería?*

En ocasiones, los procesos de fabricación y de transformación de materiales afectan negativamente a algunas de sus propiedades. Por ejemplo, en la Sección 17.6 se indica que algunos aceros pueden fragilizarse durante las etapas de revenido, tras un tratamiento térmico de temple. Asimismo, algunos aceros inoxidables se hacen susceptibles a la corrosión intergranular (Sección 16.7) cuando se calientan durante períodos de tiempo largos dentro de un intervalo específico de temperaturas. Además, como se indica en la Sección 5.4, las regiones adyacentes a uniones soldadas pueden experimentar descensos en los valores de resistencia y de tenacidad como resultado de modificaciones microestructurales no deseadas. Es importante que en la práctica de ingeniería resulten familiares las posibles consecuencias de los procedimientos de procesado y fabricación, con el fin de prevenir fallos imprevistos de los materiales.

### Objetivos de aprendizaje

Después de estudiar este capítulo se debería poder hacer lo siguiente:

1. Nombrar y describir cuatro operaciones de hechurado que se utilizan con aleaciones metálicas.
2. Nombrar y describir cinco técnicas de moldeo.
3. Describir los propósitos y los procedimientos para los siguientes tratamientos térmicos: recocido para eliminar tensiones, normalizado, recocido de regeneración y recocido globular.
4. Definir *templabilidad*.
5. Generar un perfil de dureza para una muestra cilindrica de acero que ha sido austenizada y después templada, o curva de templabilidad, para una aleación específica, así como la relación entre la velocidad de temple y el diámetro de la muestra.
6. Describir y explicar los dos tratamientos térmicos que se utilizan para el endurecimiento por precipitación de una aleación, utilizando un diagrama de fases.
7. Esquematizar un diagrama, a temperatura ambiente, de la resistencia (o dureza) frente al logaritmo del tiempo para un tratamiento térmico de precipitación a temperatura constante. Explicar la forma de esta curva en términos del mecanismo de endurecimiento por precipitación.
8. Nombrar y describir brevemente cinco métodos de conformado que se utilizan para la fabricación de piezas de vidrio.
9. Describir brevemente y explicar el procedimiento térmico del temple del vidrio.
10. Describir brevemente los procesos que ocurren durante el secado y la cocción de utensilios de cerámica basada en arcilla.
11. Describir brevemente el proceso de sinterización de agregados de partículas de polvo.
12. Describir brevemente los mecanismos de polimerización por adición y por condensación.
13. Nombrar cinco tipos de aditivos para polímeros y, para cada uno, indicar cómo modifican las propiedades de los polímeros.
14. Nombrar y describir brevemente cinco técnicas de fabricación utilizadas para polímeros plásticos.

### 17.1 INTRODUCCIÓN

Las técnicas de fabricación son métodos por los cuales los materiales se transforman en componentes que pueden ser incorporados en productos útiles. A veces puede ser necesario someter el componente a algún tipo de tratamiento de transformación con el fin de alcanzar las propiedades requeridas. En ocasiones, la idoneidad de un material para una aplicación viene dada por la facilidad de conformado y por consideraciones económicas. En este capítulo se comentan varias técnicas de fabricación y procesado de metales, cerámicos y polímeros (y para los polímeros también la forma en que se sintetizan).

# Conformado de metales

Las técnicas de conformado de metales suelen ir precedidas por procesos de afino, aleación y, con frecuencia, tratamiento térmico que producen aleaciones con las características deseadas. La clasificación de las técnicas de conformado de metales incluye diversos procesos de hechurado, moldeo, pulvimetalurgia, soldadura y mecanizado; normalmente se

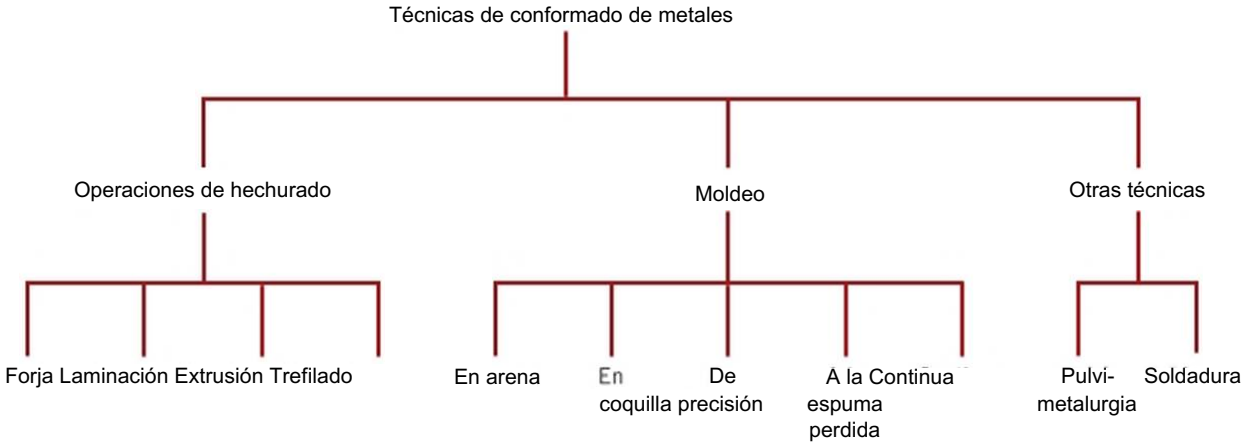



Figura 17.1 Esquema de clasificación de las técnicas de conformado de metales tratadas en este capítulo.

utilizan dos o más procesos para terminar una pieza. Los procesos escogidos dependen de varios factores; los más importantes son las propiedades del metal, el tamaño y la forma de la pieza acabada y, desde luego, el precio. Las técnicas de conformado comentadas en este capítulo se clasifican según el esquema de la Figura 17.1.

## 17.2 OPERACIONES DE HECHURADO

Las operaciones de hechurado cambian la forma de una preforma metálica por deformación plástica. Así, los procesos de forja, laminación, extrusión y trefilado son las técnicas más comunes entre las operaciones de hechurado. La deformación se produce mediante la aplicación de una fuerza o tensión externa, superior al límite elástico del material. La mayoría de los materiales metálicos son especialmente susceptibles al hechurado, puesto que son moderadamente dúctiles y capaces de experimentar deformación permanente sin romperse ni agrietarse.

hechurado en caliente

Si la deformación plástica se realiza a una temperatura superior a la de recristalización, el proceso se denomina hechurado en caliente (o trabajo en caliente, Sección 9.12); de lo contrario, se denomina hechurado en frío. La mayoría de las técnicas de hechurado pueden realizarse en frío y en caliente. En el hechurado en caliente se producen grandes deformaciones que puede repetirse sucesivamente porque el metal permanece blando y dúctil. Además, el hechurado en caliente requiere de menos energía que en frío. Sin embargo, la mayoría de los metales experimentan oxidación superficial, lo que origina pérdida de material y un acabado exterior deficiente. El hechurado en frío (o trabajo en frío) aumenta la resistencia y disminuye la ductilidad porque el metal adquiere acritud y se endurece; las ventajas con respecto al hechurado en caliente son: alta calidad del acabado superficial, mejores y más variadas propiedades mecánicas y gran control dimensional de la pieza acabada. En ocasiones, la deformación total requiere de una serie de etapas en las que la pieza es sucesivamente deformada en frío, en cantidades pequeñas, seguidas de etapas de recocido (Sección 17.5). Este procedimiento, sin embargo, es caro y laborioso.

hechurado en frío

Las operaciones de hechurado que se expondrán se esquematizan en la Figura 17.2.

### Forja

forja

La forja se realiza por deformación plástica de una preforma metálica, generalmente en caliente; esto se logra mecánicamente, mediante la aplicación de golpes sucesivos (martilleo) o por deformación continua. Las piezas forjadas se clasifican en forjadas en matriz cerrada o abierta. En los procesos de forja en matriz cerrada se aplica simultáneamente una fuerza a un conjunto de dos matrices, en cuyo interior está alojada la preforma, de modo que ésta se deforma y ocupa la cavidad que hay entre ellas (Figura 17.2¿/). En los procesos

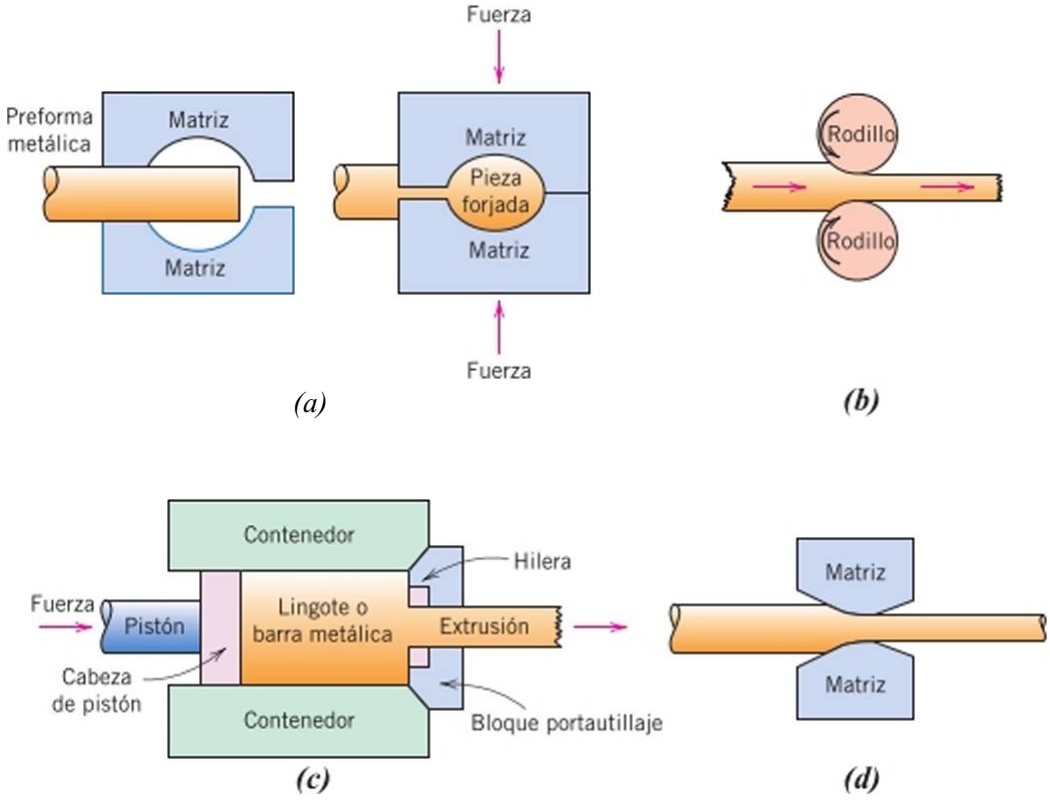



Figura 17.2 Deformación metálica durante un proceso de (a) forja, *(b)* laminación, (c) extrusión y (i/) trefilado o estirado

de matriz abierta se emplean dos matrices con formas geométricas simples (p. ej., caras paralelas, semicirculares), normalmente con piezas de gran tamaño. Los artículos forjados tienen una microestructura extraordinaria y una excelente combinación de propiedades mecánicas. Algunos artículos típicos elaborados mediante esta técnica son llaves para tuercas, cigüeñales y pistones de automóviles.

## Laminación

laminación

La laminación (o laminado) es el proceso de hechurado más utilizado. Consiste en hacer pasar una preforma de metal entre dos rodillos, de modo que, al aplicar una fuerza de compresión entre los dos rodillos, se reduce el espesor de la preforma. La laminación en frío se suele utilizar en la producción de planchas, cintas y hojas (film) metálicas con acabado superficial de gran calidad. Las barras de sección circular, los perfiles en forma de I y los rieles de ferrocarril se fabrican utilizando rodillos ranurados.

## Extrusión

extrusión

En los procesos de extrusión se fuerza el paso de una barra metálica, mediante una fuerza de compresión que se aplica con un émbolo, para que circule a través de un orificio, o hilera de extrusión; la pieza extruida que emerge tiene la forma proyectada y un área de sección transversal reducida, con el consiguiente alargamiento. Los productos de extrusión incluyen varillas, tubos con geometrías transversales complejas y también tubos sin costuras.

## Trefilado

trefilado

El trefilado, o estirado, consiste en hacer pasar un alambrón a través de una matriz que tiene un agujero cónico, por medio de una fuerza de tracción que se aplica desde el extremo de salida. El trefilado reduce la sección transversal con el consiguiente incremento

de la longitud. La operación del trefilado total puede consistir en un conjunto de matrices en una secuencia en serie. Tubos, alambres y productos tubulares se fabrican por este procedimiento.

## 17.3 MOLDEO

El proceso de *moldeo* consiste en verter un metal completamente fundido en la cavidad de un molde que tiene la forma prevista; tras la solidificación, el metal adopta la forma del molde, pero experimenta una cierta contracción. La técnica del moldeo se aplica (1) cuando la forma acabada es tan grande o complicada que los otros procesos de conformado son impracticables; (2) cuando una aleación particular, con baja ductilidad, sería difícil de conformar, en caliente o en frío; y (3) cuando en comparación con otros procesos de conformado, el moldeo resulta ser el más económico. La etapa final de atino de metales, incluso para los dúctiles, puede requerir de un proceso de moldeo (elaboración de lingotes o preformas). Se emplean habitualmente diversas técnicas, incluyendo moldeo en arena, moldeo en coquilla, moldeo de precisión (a la cera/espuma perdida) y moldeo en colada continua, los cuales se describen brevemente a continuación.

### Moldeo en arena

Probablemente el proceso de moldeo más común es el moldeo en arena, donde se utiliza arena ordinaria como material de elaboración del molde. Se forma un molde de dos o más piezas, compactando la arena alrededor de un modelo que tiene la forma prevista de la pieza proyectada. En el molde se incorpora habitualmente un *sistema de mazarotas* para asegurar el flujo de metal fundido en la cavidad y para minimizar los defectos internos en los componentes. Se moldean en arena bloques y cilindros de automóviles, bocas de incendio y accesorios para tuberías de gran tamaño.

### Moldeo en coquilla

En el moldeo en molde metálico, o coquilla, el metal líquido se introduce a presión y a velocidad relativamente alta, y se deja solidificar con la presión mantenida en un molde metálico. Se emplea un molde de acero de dos o más partes que, una vez acopladas, constituyen la forma proyectada. Cuando el metal ha solidificado por completo, las piezas del molde se separan y la pieza moldeada es expulsada. Los moldes metálicos se pueden usar para moldear miles de piezas y se consiguen altas velocidades de moldeo, lo que contribuye a reducir notablemente los costes de este método. Sin embargo, esta técnica es adecuada para moldear piezas relativamente pequeñas y para aleaciones que tengan bajas temperaturas de fusión, como zinc, aluminio y magnesio.

### Moldeo de precisión

En el moldeo de precisión (a veces denominado *moldeo a la cera perdida),* se construye un modelo de cera o plástico de baja temperatura de fusión. Alrededor del modelo se coloca una suspensión fluida, que endurece, para que forme un molde sólido o envoltura; se utiliza generalmente el yeso de París. A continuación el molde se calienta, de tal manera que el modelo se funde y se expulsa, dejando detrás una cavidad que coincide con el negativo del molde. Esta técnica se emplea cuando se requiere alta precisión dimensional, reproducción de pequeños detalles o un excelente acabado, como por ejemplo en joyería y en odontología (coronas dentales e incrustaciones). Los álabes de las turbinas a gas y los turborreactores se elaboran por moldeo según este procedimiento.

### Moldeo a la espuma perdida

Una variación del moldeo de precisión es el *moldeo a la espuma perdida* (o *modelo perecedero).* Aquí, el modelo está formado por piezas de una espuma que se puede conformar, por paites, en la forma deseada, mediante compresión con perlas de policstircno, uniendo luego las partes por calentamiento. Alternativamente, la forma del modelo se puede conseguir recortando láminas que se ensamblan con pegamento. La arena se distribuye y se com-

pacta entonces alrededor del modelo, para formar el molde. A medida que el metal fundido se vierte en el molde, el modelo se funde o se vaporiza. La arena compactada permanece en su lugar y, tras la solidificación, el metal adopta la forma del molde.

Con el moldeo a la espuma perdida se pueden elaborar componentes con geometrías complejas y ajustadas tolerancias. Además, en comparación con el moldeo arena, el moldeo a la espuma perdida es un proceso simple, rápido y menos costoso, y deja menos desechos ambientales. Las aleaciones metálicas que más comúnmente utilizan esta técnica son las fundiciones y las aleaciones de aluminio; además, las aplicaciones incluyen bloques de motores de automóviles, culatas, cigüeñales, bloques de motores marinos y marcos de motores eléctricos.

### Colada continua

Al final de los procesos de extracción, muchos metales fundidos se solidifican por colada en grandes moldes de lingotes. Los lingotes son normalmente sometidos a una operación primaria de laminación en caliente, que proporciona una lámina plana o losa; éstas son las formas más convenientes como puntos de partida para posteriores operaciones secundarias de conformado de metal (forja, extrusión, trefilado). Estas etapas de colada y de laminación se pueden combinar por un proceso de *colada continua (strand casting)*. Con esta técnica, el metal fundido y afinado (o refinado) se vierte en un distribuidor del que sale una lengua continua que puede tener una sección transversal rectangular o circular; la solidificación se produce por refrigeración con agua, manteniéndose la geometría de la sección transversal deseada. Las composición química y las propiedades mecánicas son más uniformes a lo largo de las secciones transversales de colada continua que en un lingote fundido. Además, la colada continua está altamente automatizada y es más eficiente.

## 17.4 OTRAS TÉCNICAS

### Pulvimetalurgia

Esta técnica de conformación implica la compactación de polvos metálicos seguida de un tratamiento térmico con el fin de producir una pieza densa. El proceso se denomina pulvimetalurgia pulvimetalurgia, o metalurgia de polvos, y con frecuencia se designa como P/M. La pulvimetalurgia permite el conformado de piezas prácticamente sin porosidad y con propiedades comparables a las del material completamente denso. Los procesos de difusión durante el tratamiento térmico son básicos para el desarrollo de estos componentes. Este procedimiento es especialmente adecuado para metales con baja ductilidad, ya que sólo es necesaria una pequeña deformación plástica en las partículas de polvo. Los metales con altas temperaturas de fusión son difíciles de conformar por fusión y moldeo y se procesan mediante P/M. También las piezas que requieren gran control dimensional (p. cj., cojinetes y engranajes) se pueden producir económicamente con esta técnica.

*Autoevaluación T7.1* (a) Citar dos ventajas de la metalurgia de polvos con relación al moldeo. (b) Citar dos desventajas.

(Respuesta en www.rcvertc.com/microsites/callistcr2e).

### Soldadura

soldadura

En cierto modo, la soldadura se considera una técnica de conformación: se unen dos o más partes metálicas para formar una sola pieza cuando la obtención de la pieza entera presenta inconvenientes o es cara. Se pueden soldar metales similares y distintos. La unión conseguida mediante soldadura, más que mecánica, como en el remachado y en el atornillado, es metalúrgica (implica difusión). Existe gran variedad de procedimientos de soldadura, que incluyen la soldadura por arco, la soldadura a gas, así como la soldadura fuerte *(brazing)* y la soldadura blanda *(soldering)*.

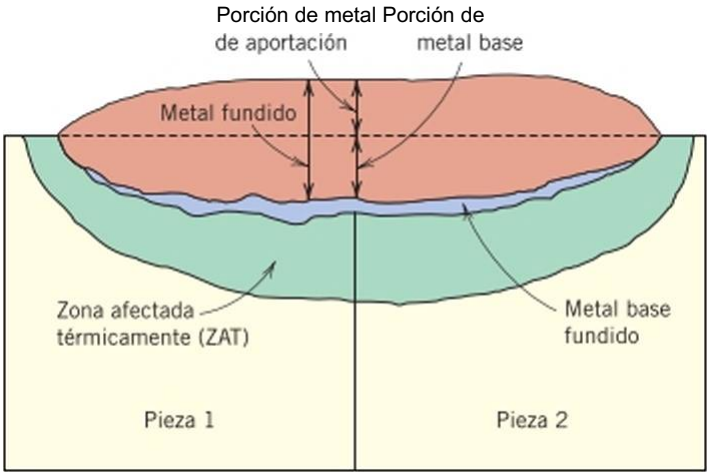



Figura 17.3 Representación esquemática de una sección de soldadura por fusión en la que se aprecian las distintas zonas. De *Iron Castings Handbook,* C. F. Walton y T. J. Opar (Editores), Iron Castings Society, Des Plaines, IL, 1981.

Durante la soldadura por arco y a gas, las piezas a unir y el material de aporte (electrodo consumible) se calientan a una temperatura suficientemente alta como para fundir las partes; después de la solidificación, el material de aporte forma una unión por fusión entre las partes. Por lo tanto, hay una región adyacente a la soldadura que puede experimentar alteraciones microestructurales y se denomina zona afectada térmicamente *(Heat Affected Zone, HAZ).* Las posibles alteraciones son:

1. Si el material de la pieza se ha trabajado previamente en frío, esta zona afectada térmicamente experimenta recristalización y crecimiento de grano y, por lo tanto, una disminución de resistencia, dureza y tenacidad. La HAZ para esta situación se representa esquemáticamente en la Figura 17.3.
2. Tras el enfriamiento, se pueden generar tensiones residuales en esta región que debilitan la unión.
3. En los aceros, el material de esta zona puede haber sido calentado a temperaturas suficientemente altas como para que se forme austenita. Después de enfriar a temperatura ambiente, los productos microestructurales que se forman dependen de la velocidad de enfriamiento y de la composición de la aleación. Para los aceros al carbono, normalmente aparece perlita y una fase proeutectoide. Sin embargo, para los aceros de aleación, un producto microestructural puede ser martensita, que normalmente no es deseada debido a su fragilidad.
4. Algunos aceros inoxidables pueden sufrir "sensibilización" durante la soldadura, lo que los hace susceptibles a la corrosión intergranular, como se explica en la Sección 18.7.

Una técnica de unión relativamente moderna es la soldadura láser *(láser beam welding)* en la que un rayo láser intenso y muy focalizado, se utiliza como fuente de energía. El rayo láser funde el metal y, tras la solidificación, se produce una unión por fusión; generalmente no necesita material de aporte. Algunas de las ventajas de esta técnica son las siguientes: (1) es un proceso sin contacto, lo que elimina la distorsión mecánica de las piezas a unir; (2) puede ser rápida y altamente automatizada; (3) el aporte de energía a la pieza en conjunto es bajo y, por tanto, el tamaño de la zona afectada por térmicamente es mínimo; (4) las soldaduras pueden ser pequeñas en tamaño y muy precisas; (5) puede unirse una gran variedad de metales y aleaciones utilizando esta técnica; y (6) se consiguen soldaduras sin porosidad y con resistencias iguales o superiores a las del metal a unir. La soldadura por rayo láser se utiliza ampliamente en las industrias de automoción y en las industrias electrónicas, donde se requiere alta calidad y elevadas velocidades de soldadura.

*Autoevaluación 17.2* ¿Cuáles son las principales diferencias entre soldadura, soldadura fuerte y soldadura blanda? Se sugiere la consulta de otras referencias.

(Respuesta en www.reverte.coni microsites callister2e).

# Tratamientos térmicos de los metales

En otros capítulos se han comentado una serie de fenómenos que se producen en los metales y aleaciones a temperaturas elevadas (como, por ejemplo, recristalización y descomposición de la austenita). Estos tratamientos térmicos resultan muy eficaces en la modificación de las características mecánicas cuando se utilizan los procesos térmicos adecuados. De hecho, el uso de tratamientos térmicos con aleaciones comerciales es una práctica extremadamente común. Por lo tanto, a continuación se muestran detalles de algunos de estos procesos, incluidos los tratamientos de recocido, los tratamientos de los aceros, y el endurecimiento por precipitación.

## 17.5 TRATAMIENTOS DE RECOCIDO

**recocido**

El término recocido hace referencia a un tratamiento térmico en el que un material se expone a una temperatura elevada durante un periodo de tiempo prolongado seguido de un enfriamiento lento. Habitualmente el recocido se realiza para (1) aliviar tensiones; (2) disminuir la dureza y aumentar la plasticidad, la ductilidad y la tenacidad; o (3) para conseguir una microestructura específica. Existe una gran variedad de tratamientos térmicos de recocido que se caracterizan por los cambios producidos, generalmente microcstructuralcs, que provocan variaciones de las propiedades mecánicas.

Cualquier proceso de recocido consta de tres etapas: (1) calentamiento hasta la temperatura prevista, (2) mantenimiento a esta temperatura ("soaking" o impregnación térmica) y (3) enfriamiento, generalmente hasta temperatura ambiente. El tiempo es un parámetro importante en estos procedimientos. Durante el calentamiento y el enfriamiento existen gradientes de temperatura entre el interior y la superficie de la pieza, y la magnitud de estos gradientes depende del tamaño y la geometría de la pieza. Si la temperatura varía demasiado rápidamente, los gradientes de temperatura y las tensiones internas pueden producir deformaciones o incluso grietas. Además, el tiempo real de recocido debe ser suficiente para permitir que la reacción de transformación se produzca. La temperatura de recocido es también un parámetro de suma importancia, ya que el proceso se acelera al aumentar la temperatura debido a que responde a las leyes de difusión.

### Recocido total

**recocido total**

El recocido total es un tratamiento térmico que se utiliza para eliminar los efectos del trabajo en frío, es decir, eliminar la acritud, con lo que el metal se ablanda y aumenta su ductilidad. Generalmente se aplica durante los procedimientos de hcchurado que requieren una deformación plástica considerable, permitiendo una continuación de la deformación sin fractura o sin un consumo excesivo de energía. Durante su aplicación tienen lugar procesos de recuperación y recristalización, que hace referencia generalmente a una microestructura de grano fino y, por lo tanto, se termina el tratamiento térmico antes de que se produzca crecimiento de los granos. La oxidación superficial o descamación se puede prevenir o minimizar realizando el recocido a una temperatura relativamente baja (aunque superior a la temperatura de recristalización) u operando en una atmósfera no oxidante.

### Recocido de eliminación de tensiones

En una pieza metálica se generan tensiones internas como respuesta a: (1) los procesos de deformación plástica, como el mecanizado o la estampación; (2) enfriamiento no uniforme de una pieza que se ha procesado o conformado a una temperatura elevada (p. cj., por soldadura o moldeo); o (3) una transformación de fases, inducida por enfriamiento, en la que la fase original y la fase generada tienen densidades diferentes. Si no se eliminan estas tensiones residuales se pueden producir distorsiones y alabeos, y su eliminación se consigue mediante un recocido de eliminación de tensiones, en el que la pieza se calienta a la temperatura recomendada, se mantiene hasta alcanzar una temperatura uniforme y.

**eliminación de tensiones**

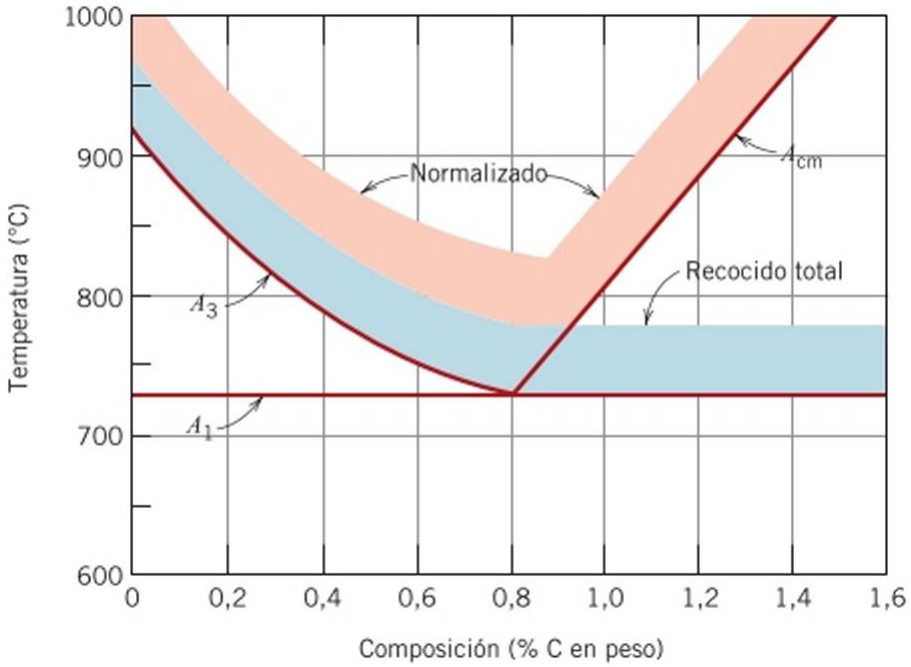



Figura 17.4 Diagrama de fases hierro-carburo de hierro en las proximidades del eutectoide, indicando tramos de temperatura para el tratamiento térmico de aceros al carbono. (Adaptación de G. Krauss, *Steels: Heat Treaiment and Processing Principies.* ASM International, 1990. p. 108.)

finalmente, se enfría al aire hasta temperatura ambiente. Por lo general, la temperatura de recocido es relativamente baja para prevenir los efectos de la deformación por enfriamiento y para que otros tratamientos térmicos no se vean afectados.

## Recocido de aleaciones férreas

Se emplean varios procedimientos de recocido diferentes para mejorar las propiedades de los aceros. Sin embargo, antes de discutirlos es necesario un comentario sobre los límites de fases. En la Figura 17.4 se muestra la porción del diagrama de fases hierro-carburo de hierro en las proximidades del eutectoide. La linca horizontal a la temperatura del eutectoide, convencionalmente designada J!, se denomina temperatura crítica inferior e indica que por debajo de la misma y en condiciones de equilibrio, toda la austenita se transforma en ferrita y cementita. Los límites de fases indicados como $A_3$ y $A_{cm}$ representan las lincas de temperatura crítica superior para aceros hipoeutectoides e hipereutectoides, respectivamente. A temperaturas y composiciones por encima de estos límites, prevalece la fase austenita.

temperatura crítica inferior

temperatura crítica superior

### *Normalizado*

Los aceros que han sido deformados plásticamente, p. ej., después de una operación de laminación, presentan una microestructura de granos de perlita (y como máximo una fase procutcctoidc) con forma y distribución irregular, generalmente de tamaño relativamente grande. La realización de un tratamiento térmico de recocido llamado normalizado permite afinar el tamaño de grano (disminuyendo el tamaño medio) y producir una distribución de tamaños más uniforme; los aceros de grano fino perlítico son más tenaces que los de grano grande o grueso. El normalizado se realiza calentando al menos 55 °C por encima de la temperatura crítica superior, es decir, por encima de $A_3$ para composiciones por debajo de la eutectoide (0,76% C en peso), y por encima de $A_{cm}$ para las composiciones mayores que el eutectoide, como se representa en la Figura 17.4. Después del tiempo suficiente para conseguir la completa transformación en austenita (procedimiento denominado austenización) el tratamiento se termina con un enfriamiento al aire. En la Figura 12.26 se ha superpuesto una cun a de enfriamiento de normalización en el diagrama de transformación por enfriamiento continuo.

normalizado

austenización

### *Recocido de regeneración*

recocido de regeneración

El tratamiento térmico denominado recocido de regeneración se suele aplicar a los aceros bajos y medios en carbono que han sido mecanizados o que han experimentado gran deformación plástica durante el hechurado en frío. En general, la aleación se austeniza calentando a una temperatura próxima a 50 °C por encima de la línea *A,* (para que se forme austenita) a composiciones inferiores al cutcctoidc, o, para las composiciones superiores al eutectoide, 50 °C por encima de la linea $J_3$ (para que se formen las fases austenita y $Fe_3C$), como se indica en la Figura 17.4. La aleación se enfría a continuación dentro del homo apagado, de modo que tanto el homo como el acero alcanzan la temperatura ambiente con la misma velocidad. La microestructura de este recocido es perlita gruesa (además de cualquier fase procutcctoidc) que es relativamente blanda y dúctil. El procedimiento de enfriamiento de recocido total (mostrado también en la Figura 12.26) requiere de tiempos muy largos, aunque garantiza una microestructura con granos uniformes en distribución y tamaño.

### *Esferoidización o giobuiización*

Los aceros medios y altos en carbono tienen una microestructura consistente en perlita gruesa que puede resultar inconveniente para el mecanizado y para la deformación plástica, dado que es relativamente dura. Estos aceros, y de hecho cualquier acero, se pueden someter a un tratamiento de recocido para conseguir una microestructura esferoidizada o globulizada, como se describe en la Sección 12.5. Los aceros esferoidizados o globulizados tiene dureza mínima y máxima ductilidad, y son fácilmente mccanizablcs o dcformablcs.

esferoidización

El tratamiento térmico de esferoidización, durante el cual se produce coalescencia de la $Fe_3C$ para formar las partículas de esferoides, puede realizarse por varios métodos, como por ejemplo:

- Calentando la aleación a una temperatura justo por debajo del eutectoide (línea *A!* en la Figura 17.4, o aproximadamente 700 °C) en la región rz + $Fe_3C$ del diagrama de fases. Si la microestructura precursora contenía perlita, los tiempos de esferoidización oscilan entre 15 y 25 h.
- Calentando a una temperatura justo por encima de la temperatura eutectoide y enfriando luego muy lentamente en el horno o manteniendo el acero a una temperatura justo por debajo de la temperatura eutectoide.
- Calentando y enfriando alternativamente en un rango de aproximadamente ±50 °C de la línea *A,* de la Figura 17.4.

Hasta cierto punto, la velocidad de formación de la esferoidita depende de la microcsstructura anterior. Por ejemplo, es más lenta para perlita gruesa y más rápida si se parte de perlita fina. Además, el trabajo en frío previo aumenta la velocidad de esferoidización.

Hay otros tratamientos de recocido, como por ejemplo el recocido de vidrios que se describe en la Sección 17.8, para eliminar tensiones internas residuales que hacen que el material sea débil en exceso. Además, las alteraciones microcstructuralcs y la modificación adecuada de las propiedades mecánicas de las fundiciones de hierro son, de algún modo, el resultado del tratamiento de recocido realizado, como se comenta en la Sección 13.3.

## 17.6 TRATAMIENTOS TÉRMICOS DE LOS ACEROS

Los tratamiento térmicos convencionales para la producción de aceros martcnsiticos suelen consistir en enfriamientos rápidos y continuos de una muestra austenizada en algún medio de enfriamiento rápido (agua, aceite o aire). Las propiedades óptimas de un acero que ha sido templado y luego revenido se consiguen sólo si, durante el tratamiento térmico de enfriamiento, la muestra ha alcanzado un alto contenido de martensita; si se forma perlita

y/o bainita resulta otra combinación de características mecánicas. Durante el tratamiento térmico del temple es posible enfriar la muestra a una velocidad uniforme, aunque la superficie siempre se enfría más rápidamente que el interior. Por lo tanto, la austenita se transforma en un rango de temperaturas, produciendo una posible variación de la microcs-tructura y las propiedades, según la posición dentro de la muestra.

El tratamiento térmico adecuado de un acero para producir una microestructura mar-tensítica en toda la sección transversal depende principalmente de tres factores: (1) la composición de la aleación, (2) el tipo y las características del medio de enfriamiento y (3) el tamaño y la forma de la muestra, como se comenta a continuación.

## Templabilidad

La influencia de la composición química en la capacidad de un acero para transformar a martensita durante un tratamiento térmico de temple determinado está relacionada con un parámetro denominado templabilidad. En todos los aceros existe una relación específica entre las propiedades mecánicas y la velocidad de enfriamiento. *Templabilidad* es un tér-mino usado para describir la capacidad de una aleación para endurecer por formación de martensita como resultado de un tratamiento térmico. Templabilidad no es "dureza", que es la resistencia a la penetración, aunque se utilizan medidas de dureza para determinar la extensión de la transformación martcnsítica en el interior de una probeta. Un acero aleado que tiene una alta templabilidad es aquel que endurece, o en el que se forma martensita, no sólo en la superficie, sino también en buena parte de su interior.

templabilidad

### *El ensayo Jominy*

Un procedimiento estándar ampliamente utilizado para determinar la templabilidad de un acero es el ensayo Jominy.[1] En este ensayo todos los factores que pueden influir en la profundidad del endurecimiento de la pieza (tamaño y forma de la muestra y el tra-tamiento de temple) se mantienen constantes, para cualquier composición de acero. Una probeta cilindrica de 25 mm de diámetro y 100 mm de largo se austeniza en condiciones determinadas de temperatura y tiempo. Cuando se extrae del horno, se coloca rápidamente en un accesorio (Figura 17.5a). El extremo inferior se templa mediante un chorro de agua con una velocidad de flujo determinada y a una temperatura específica. De este modo, la velocidad de enfriamiento es máxima en el extremo templado y disminuye a lo largo de la probeta. Una vez que la probeta se ha enfriado a temperatura ambiente, se desbasta una franja de 0,4 mm de anchura y se determina la dureza a lo largo de los 50 primeros milíme-tros de la probeta (Figura 17.5Ó); en los primeros 12,5 mm las lecturas de dureza se toman a intervalos de 1,6 mm y en los 37,5 mm siguientes, cada 3,2 mm. Se traza una cun a de templabilidad representando los valores de dureza en función de la distancia al extremo templado.

ensayo Jominy

### *Curva de templabilidad*

En la Figura 17.6 se reproduce una cuna de templabilidad típica. El extremo templado se enfría más rápidamente y presenta la dureza máxima; en la mayoría de los aceros la microestructura coincide con el 100% de martensita en esta posición. La velocidad de en-friamiento disminuye con la distancia al extremo templado, y la dureza también disminuye, como se indica en la figura. Al disminuir la velocidad de enfriamiento, el carbono dispone de más tiempo para la difusión y se facilita la formación de una mayor proporción de per-lita, más blanda, que puede estar mezclada con martensita y bainita. Por tanto, un acero con

[1]Norma ASTM A255 *"Standard Test Methods for Determining Hardenability of Steel".

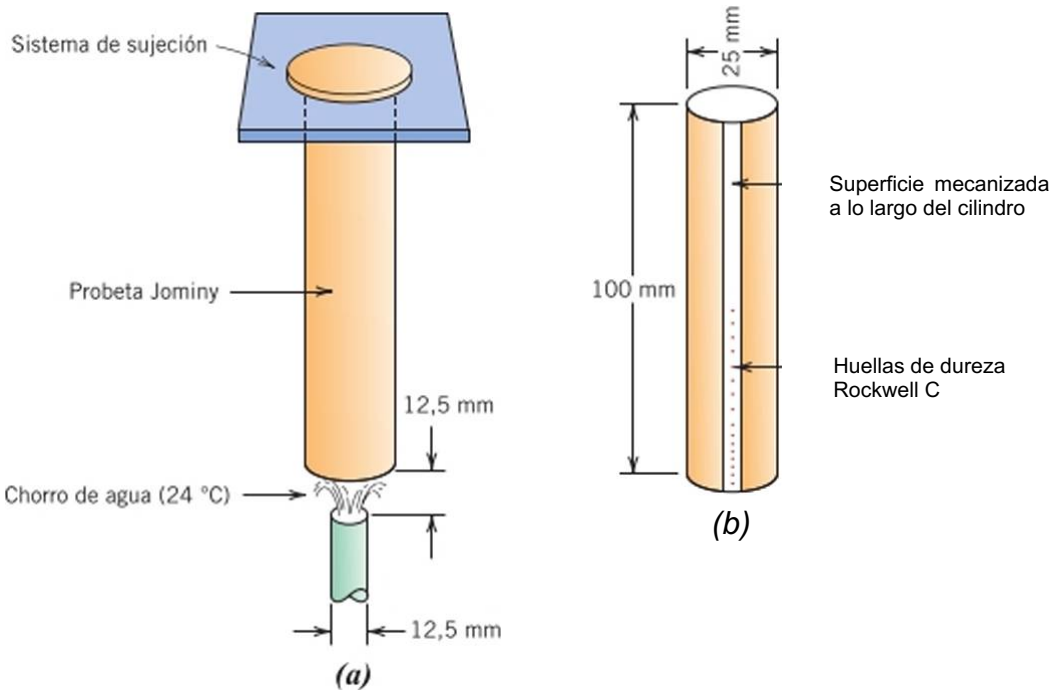



Figura 17.5 Diagrama esquemático de una probeta Jominy *(a)* instalada durante el temple y *(b)* después del ensayo de dureza a partir del extremo templado y a lo largo de una superficie mecanizada. (Adaptación de A. (i. Chico, *Essentials of Materials Science.* Copyright 1978 por McGraw-Hill Book Company, New York).

Figura 17.6 Gráfico típico de templabilidad: valores de dureza Rockwell C en función de la distancia desde el extremo templado.

alta templabilidad mantiene valores elevados de dureza durante distancias relativamente largas, mientras que un acero con baja templabilidad, no. Cada acero tiene su propia curva de templabilidad.

En ocasiones es más conveniente relacionar la dureza con la velocidad de enfriamiento, que con la distancia al extremo templado de una probeta Jominy estándar. La velocidad de enfriamiento (tomada a partir de 700 °C) se suele indicar en el eje horizontal superior del diagrama de templabilidad; esta escala se incluye en las curvas de templabilidad presentadas en este capítulo. Esta correlación entre distancia y velocidad de enfriamiento es la misma para aceros al carbono y para muchos aceros aleados, porque la velocidad de transferencia térmica es casi independiente de la composición. En ocasiones, la velocidad de enfriamiento o la posición del extremo templado se especifica en términos de unidades de distancia Jominy; una unidad de distancia Jominy equivale a 1,6 mm.

Se puede trazar una correlación entre la distancia al extremo templado de la probeta Jominy y las transformaciones por enfriamiento continuo. Así, por ejemplo, la Figura 17.7 muestra un diagrama de transformación por enfriamiento continuo de un acero eutectoide en el que se han dibujado también las curvas de enfriamiento de cuatro posiciones Jominy diferentes y se han indicado las microestructuras resultantes. También se incluye la curva de templabilidad de este acero.

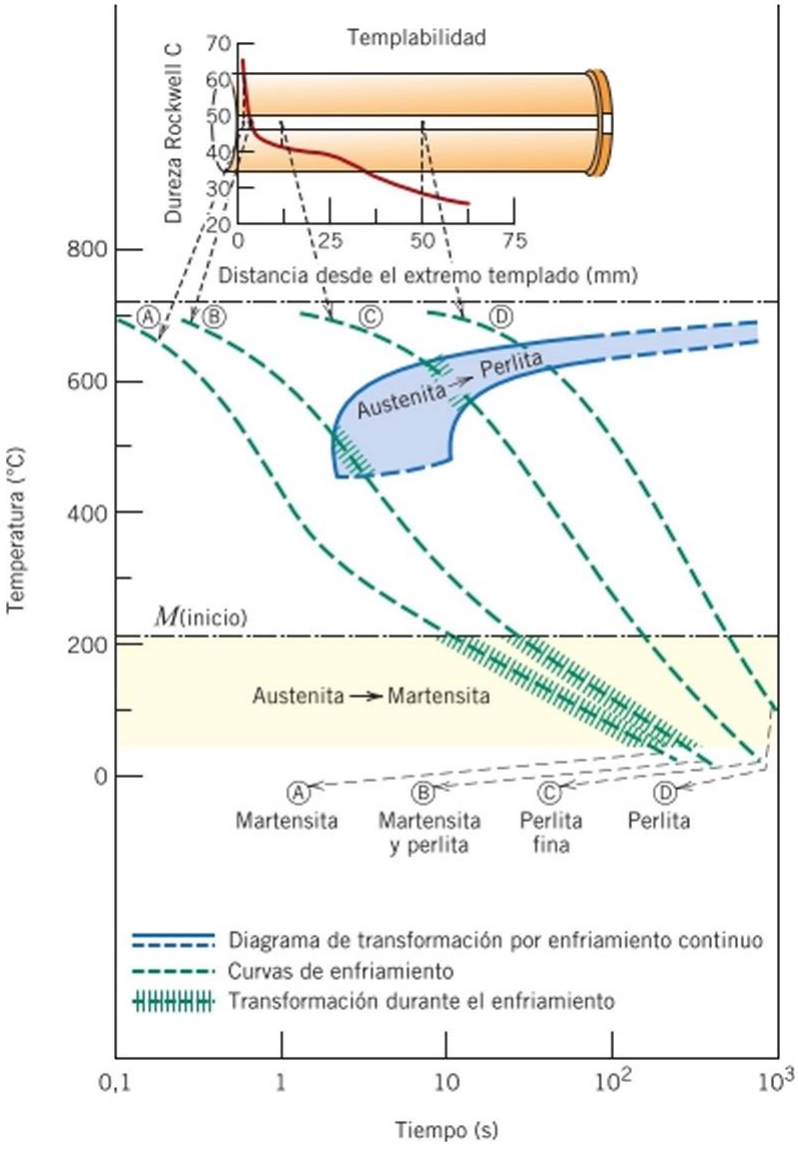



Figura 17.7 Correlación entre templabilidad y condiciones de enfriamiento continuo de un acero eutectoide. [Adaptación de H. Boycr (Editor), *Atlas of Isothermal Transformation and Cooling Transformation Diagrams,* 1977. Reproducción autorizada por ASM International, Materials Park. OH].

La Figura 17.8 muestra las cunas de tcmplabilidad para cinco aceros aleados diferentes que contienen 0,40% C en peso, pero diferentes cantidades de otros elementos de aleación. Una probeta es de acero al carbono (1040) y las otras cuatro (4140, 4340, 5140 y 8640) son de aceros aleados, cuyas composiciones se indican al pie de la figura. El significado del número asignado a cada acero (p. ej., 1040) se explica en la Sección 13.2. En esta figura hay que destacar varios detalles. En primer lugar, los cinco aceros tienen durezas idénticas en el extremo templado (57 HRC), ya que esta dureza es función del contenido de carbono solamente y es el mismo para todas estas aleaciones.

Probablemente la característica más importante de estas cunas es la forma, que está relacionada con la tcmplabilidad. En el acero al carbono 1040 la tcmplabilidad es baja porque la dureza desciende precipitadamente (hasta aproximadamente 30 HRC) después de una distancia Jominy relativamente corta (16,4 mm). Por el contrario, las disminuciones de dureza de los cuatro aceros aleados son claramente más graduales. Por ejemplo, a una distancia Jominy de 50 mm, las durezas de los aceros 4340 y 8640 son aproximadamente 50 y 32 HRC, respectivamente; por lo tanto, de estos dos aceros, el 4340 puede templar con más facilidad. En una probeta del acero al carbono 1040 sólo endurece la zona próxima a la superficie, mientras que en los otros cuatro aceros aleados la elevada dureza del temple profundiza mucho más.

Los perfiles de dureza de la Figura 17.8 indican la influencia de la velocidad de enfriamiento en la microestructura. En el extremo templado, donde la velocidad de enfriamiento es de aproximadamente 600 °C/s, se forma 100% martensita en los cinco aceros. A velocidades de enfriamiento menores, de aproximadamente 70 °C/s, o a dis-

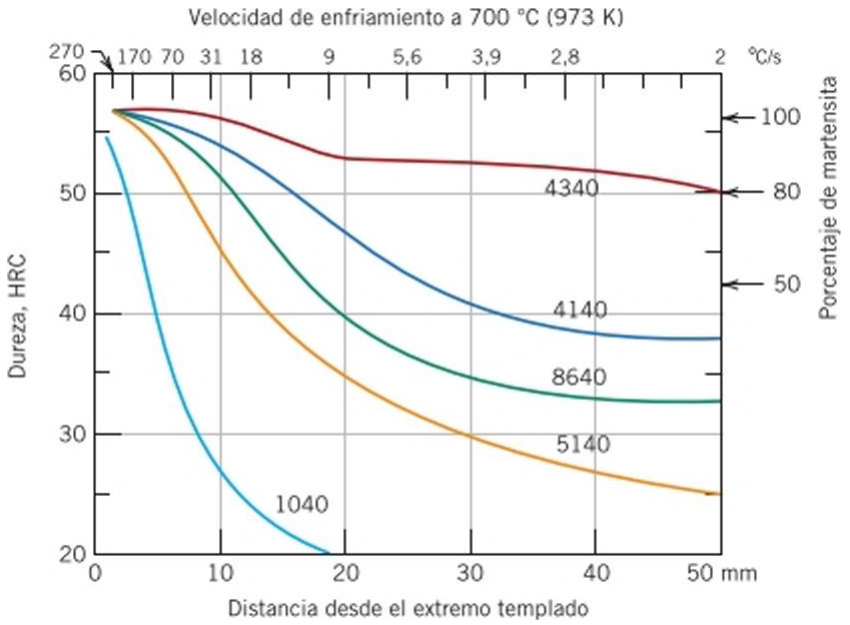



**Figura 17.8** Curvas de templabilidad para cinco aceros aleados diferentes que contienen cada uno un 0,4% C en peso. Las composiciones aproximadas de las aleaciones (% en peso) son:

4340 - 1,85 Ni, 0,80 Cr y 0,25 Mo;
4140- 1,0 Cr y 0,20 Mo;
8640 - 0.55 Ni, 0.50 Cr y 0.20 Mo;
5140-0,85 Cr; y
1040 es un acero no aleado.

(Adaptación de diversas figuras, por cortesía de Republic Steel Corporation).

tancias Jominy mayores de 6,4 mm aproximadamente, la microestructura del acero 1040 es predominantemente pcrlítica, con restos de ferrita procutcctoidc. Sin embargo, las microestructuras de los cuatro aceros aleados consisten principalmente en una mezcla de martensita y bainita; el contenido de bainita aumenta con la disminución de la velocidad de enfriamiento.

Esta disparidad en el comportamiento de templabilidad para los cinco aceros de la Figura 17.8 se explica por la presencia de níquel, cromo y molibdeno en los aceros aleados. Estos elementos aleantes retrasan la reacción austenita-perlita y/o bainita, lo que permite que se forme más martensita para una velocidad de enfriamiento determinada, y que se obtengan mayores valores de dureza. El eje vertical derecho de la Figura 17.8 muestra la fracción aproximada de martensita presente a diversos valores de dureza para estos aceros.

Las curvas de templabilidad también dependen del contenido en carbono. Este efecto se demuestra en la Figura 17.9 para una serie de aceros aleados en los que sólo varia la concentración de carbono. La dureza en cualquier posición Jominy aumenta con la concentración de carbono.

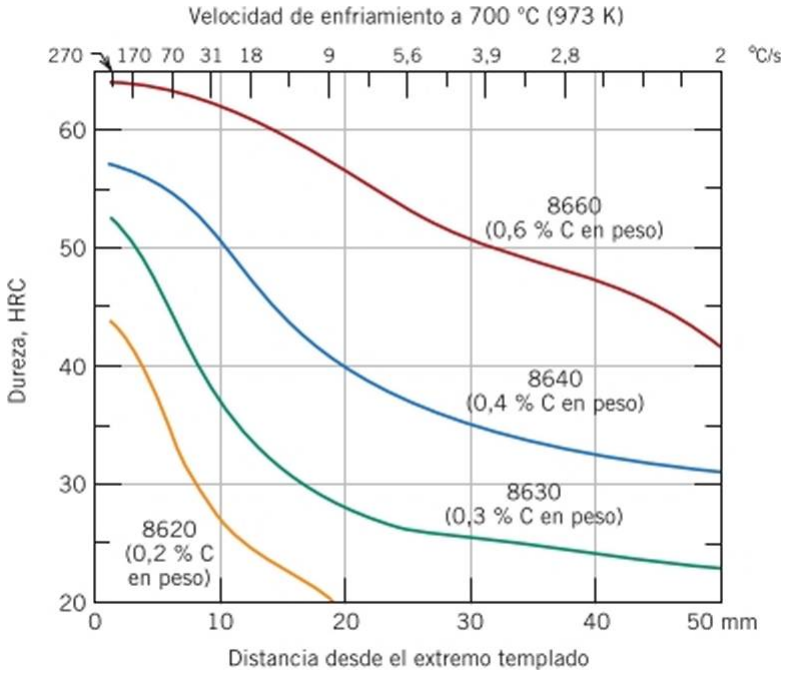



**Figura 17.9** Curvas de templabilidad para cuatro aceros aleados de las series 8600 con distintos contenidos en carbono. (Adaptación de diversas figuras, por cortesía de Republic Steel Corporation).

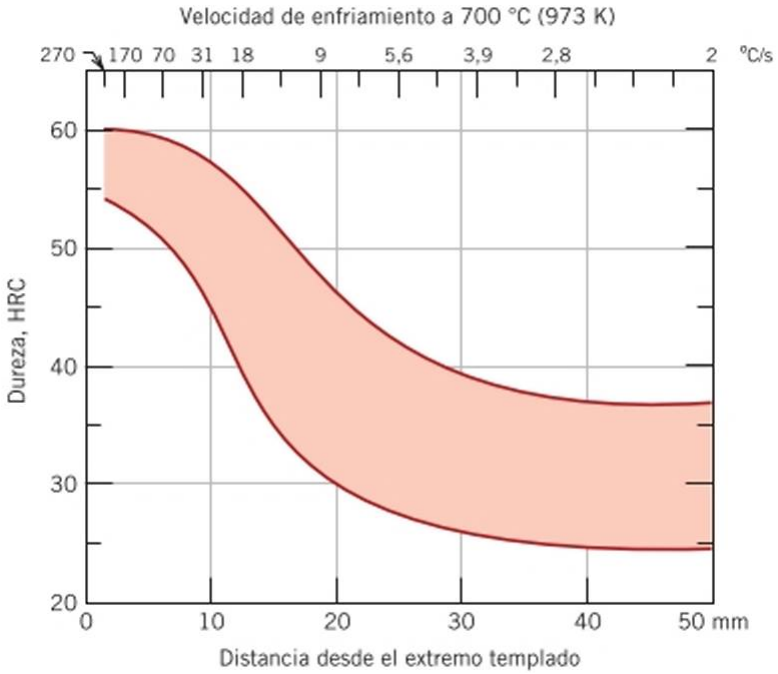



Figura 17.10 Banda de tcrnplabilidad de un acero 8640, indicando los límites máximo y mínimo. (Adaptación de diversas figuras, por cortesía de Republic Steel Corporation.)

En la producción industrial del acero, de una hornada a otra siempre se producen ligeras variaciones en la composición y en el tamaño medio de grano. Esta variación induce una dispersión en las medidas de tcmplabilidad y, por este motivo, generalmente se suministran estos datos como una banda que representa los valores máximo y mínimo que se esperan en una aleación particular. En la Figura 17.10 se representa la banda de templabilidad de un acero 8640. La indicación de una II al final del número de identificación (p. ej., 8640H) indica que para la composición y las características de esta aleación, la curva de tcmplabilidad se encuentra dentro de una banda específica.

## Influencia del medio de enfriamiento y del tamaño y la geometría de la pieza

En la descripción de la tcmplabilidad se ha comentado cómo la composición de la aleación y las condiciones de enfriamiento (o de temple) influyen en la dureza. La velocidad de enfriamiento de una muestra depende de su capacidad de eliminación de energía térmica, que está en función de las características del medio de enfriamiento en contacto con la superficie de la muestra, así como del tamaño y la geometría de la misma.

La *severidad del temple* es un término comúnmente utilizado para indicar la velocidad de enfriamiento; el temple más rápido equivale al temple más severo. De los tres medios de temple más utilizados (agua, aceite y aire) el agua produce el enfriamiento más severo, seguido del aceite, que es más eficaz que el aire.[2] El grado de agitación del medio también influye en la velocidad de eliminación del calor: aumentando la velocidad de enfriamiento a través de la superficie de la muestra, aumenta la efectividad del temple. Los aceites de temple son adecuados para tratamiento térmico de muchos aceros aleados, ya que un

[2]Se han desarrollado medios de temple basados en soluciones compuestas de agua y un polímero, normalmente poli(alquileno) glicol o PAG, que proporcionan velocidades de temple intermedias entre agua y aceite. La velocidad de temple puede modificarse, en función de requerimientos específicos, cambiando la concentración de polímero y la temperatura del baño de temple.

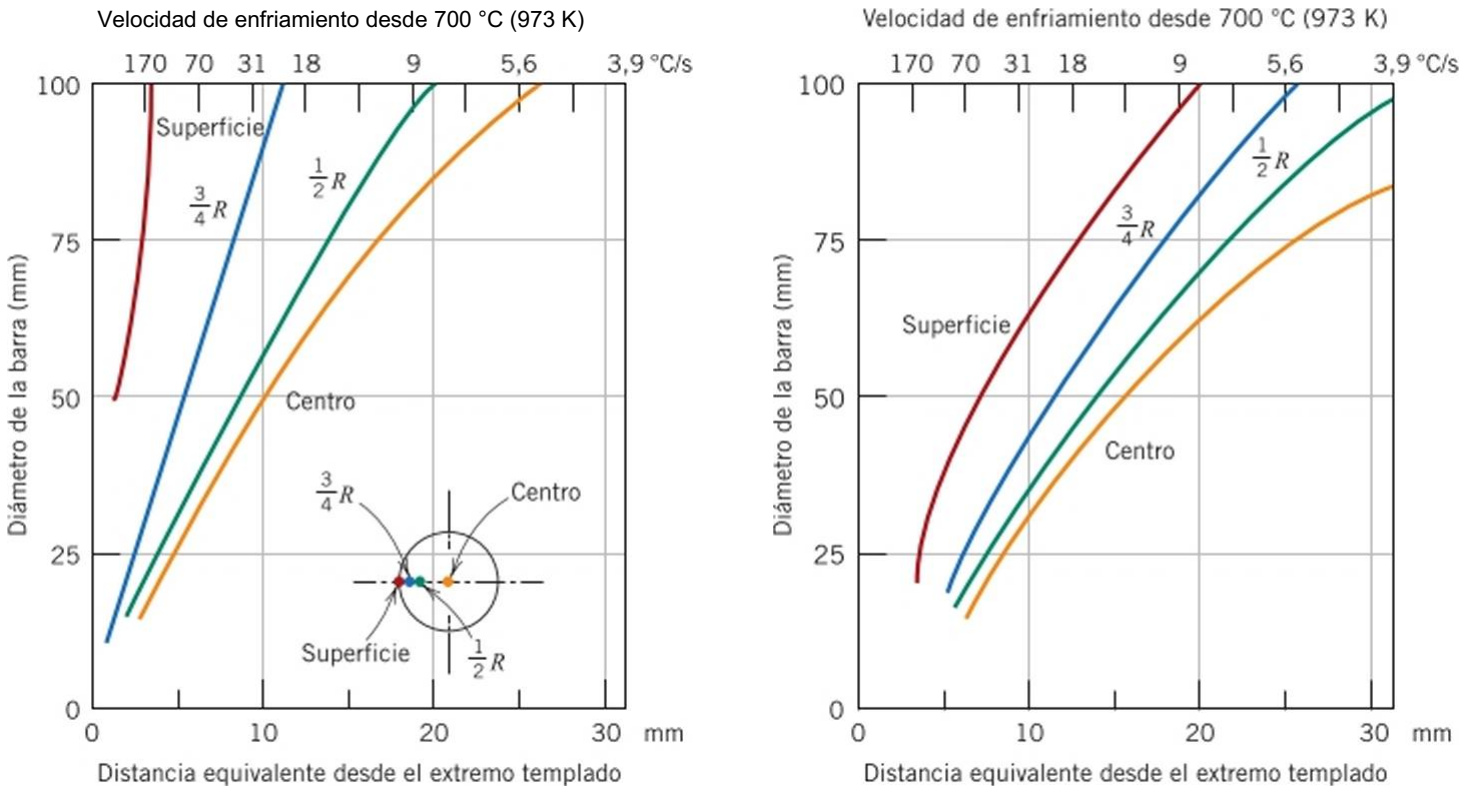



Figura 17.11 Velocidad de enfriamiento para un acero aleado, en función del diámetro, en la superficie, a tres cuartos del radio (3/4 /?), a la mitad del radio (1/2 *R)* y en el centro de barras cilindricas templadas en *(a)* agua y *(b)* en aceite ligeramente agitados. En los ejes inferiores se incluyen las posiciones Jominy equivalentes. [Adaptación de *Metals Handbook: Properties andSelection: Irons and Steels,* Vol. I, 9ª edición, B. Bardes (Editor), 1978. Reproducción con autorización de ASM International, Materials Park, OH].

enfriamiento en agua puede resultar demasiado severo para los aceros de alto carbono y producirían grietas y deformaciones, y el enfriamiento al aire de estos aceros austenizados generalmente conduce a una estructura casi totalmente pcrlítica.

Durante el temple de una probeta de acero, la energía térmica se desplaza hasta la superficie, donde es disipada por el medio de temple. Por consiguiente, la velocidad de enfriamiento en el interior de un componente de acero varía con la posición y depende de la geometría y del tamaño de éste. Las Figuras 17.1 *la* y 17.11 ó representan la velocidad de temple de un acero aleado, desde 700 °C, como una función del diámetro de barras cilindricas en cuatro posiciones (superficie, tres cuartas partes del radio, la mitad del radio y centro). Los medios de temple son: agua ligeramente agitada (Figura 17.1 1«) y aceite (Figura 17.11/?); las velocidades de enfriamiento también se expresan como distancias Jominy equivalentes, ya que estos datos se utilizan a menudo conjuntamente con las cun as de tcmplabilidad. También se han dibujado diagramas similares a los de la Figura 17.11 para otras geometrías distintas, como planchas.

Una aplicación de estos diagramas es la predicción de la dureza a través de la sección transversal de una probeta. Por ejemplo, en la Figura 17.12« se comparan las distribuciones transversales de durezas para probetas cilindricas de un acero al carbono (1040) y de un acero aleado (4140); ambas tienen un diámetro de 50 mm y se han templado en agua. Observando estos perfiles se evidencia la diferencia de tcmplabilidad. Los diámetros de las probetas también influyen en la distribución de las durezas, como se muestra en la Figura 17.12/?, donde están representados los perfiles de dureza de cilindros de acero 4140 para diámetros de 50 y 75 mm, templados en agua. El Problema Resuelto 17.1 explica cómo se determinan estos perfiles de dureza.

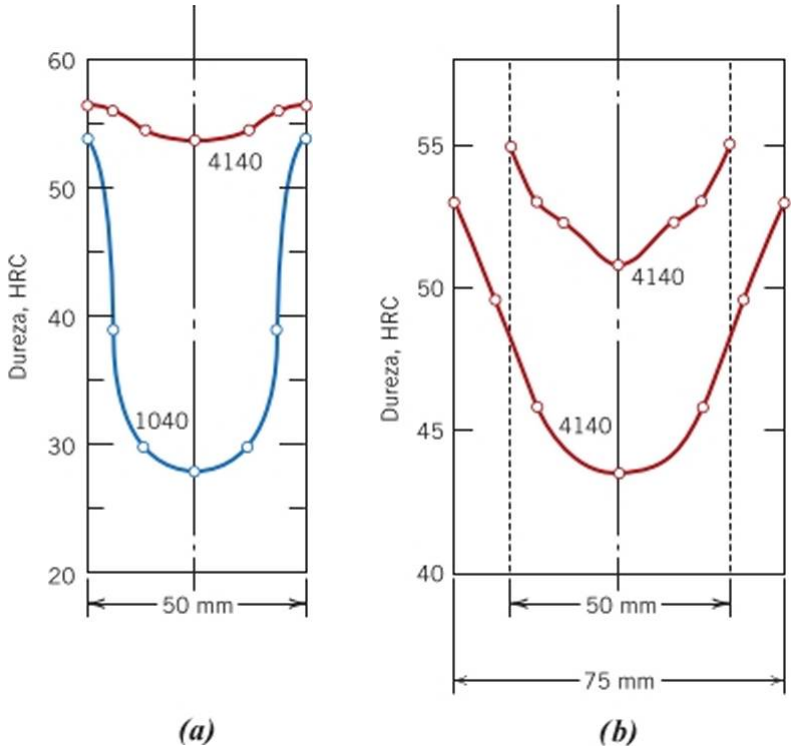



Figura 17.12 Perfiles de dureza para *(a)* eilindros de 50 mm de diámetro de acero 1040 y 4140. templados en agua ligeramente agitada, y (/>) muestras de acero 4140. de 50 y 75 mm de diámetro, templadas en aceite ligeramente agitado.

En cuanto a la influencia de la forma de la muestra, dado que la energía térmica se disipa en el medio de enfriamiento a través de la superficie del material, la velocidad de enfriamiento para un temple en particular depende de la relación del área superficial respecto de la masa de la muestra. Cuanto mayor es esta relación, más rápida es la velocidad de enfriamiento y, en consecuencia, más profundo es el efecto del endurecimiento. Las formas irregulares con bordes y esquinas tienen mayor proporción superficie/masa que las formas regulares y redondeadas (p. ej., esferas y cilindros) y son, por tanto, más susceptibles de endurecimiento por temple.

Un gran número de aceros son sensibles a un tratamiento térmico martensítico, y uno de los criterios más importantes en este proceso de selección es la tcmplabilidad. Las curvas de tcmplabilidad, en conjunto con gráficos como los de la Figura 17.11 para diversos medios de temple, pueden utilizarse para determinar la idoneidad de un acero específico para una determinada aplicación. Asimismo, se puede determinar la idoneidad de un procedimiento de temple para un acero. Para componentes que se destinan a aplicaciones con relativamente altas tensiones, el tratamiento de temple ha de garantizar un mínimo de 80% de martensita en todo el interior. Sólo se requiere un mínimo del 50% para componentes moderadamente tensionados.

*Autoevaíuación 17.3* Enumerar tres factores que influyen en el grado de formación de martensita a lo largo de la sección transversal de una probeta de acero. Para cada uno, explicar cómo el grado de formación de martensita se puede aumentar.

(Respuesta en www.reverte.com microsites callister2e).

## PROBLEMA RESUELTO 17.1

### Determinación del perfil de dureza para un acero 1040 tratado térmicamente

Determinar el perfil de dureza transversal para un muestra cilindrica de acero 1040 de 50 mm de diámetro, templado en agua moderadamente agitada.

*Solución*

En primer lugar, se evalúa la velocidad de enfriamiento (en términos de distancia Jominy al extremo templado) en el centro, en la superficie y en las posiciones de mitad y tres cuartos de radio de la probeta cilindrica. Esto se consigue utilizando la gráfica de la velocidad de enfriamiento respecto al diámetro de la probeta para el medio de temple adecuado (en este caso es la Figura 17.1 la). A continuación, la velocidad de enfriamiento de cada posición transversal se convierte en un valor de dureza a partir de la gráfica de tcmplabilidad para la aleación particular. Por último, se determina el perfil de durezas representando la dureza en función de la posición.

Este procedimiento se muestra en la figura 17.13 para la posición central. Se puede observar que para un cilindro de 50 mm de diámetro templado en agua, la velocidad de enfriamiento en el centro es aproximadamente equivalente a 9,5 mm del extremo templado de la probeta Jominy (Figura 17.13a). Esta velocidad de enfriamiento corresponde a una dureza de, aproximadamente, 28 HRC, como se desprende de los datos de templabilidad para el acero 1040 (Figura 17.136). Finalmente, estos datos se representan en el perfil de dureza en la Figura 17.13c.

Las durezas en la superficie, a la mitad y a tres cuartos de radio, se determinan de una manera similar. Se ha incluido el perfil completo y los datos utilizados se muestran en la siguiente tabla.

| Posición | Distancia equivalente del extremo templado (mm) | Dureza (HRC) |
|---|---|---|
| Centro | 9,5 | 28 |
| Mitad del radio | 8 | 30 |
| Tres cuartos de radio | 4,8 | 39 |
| Superficie | 1,6 | 54 |

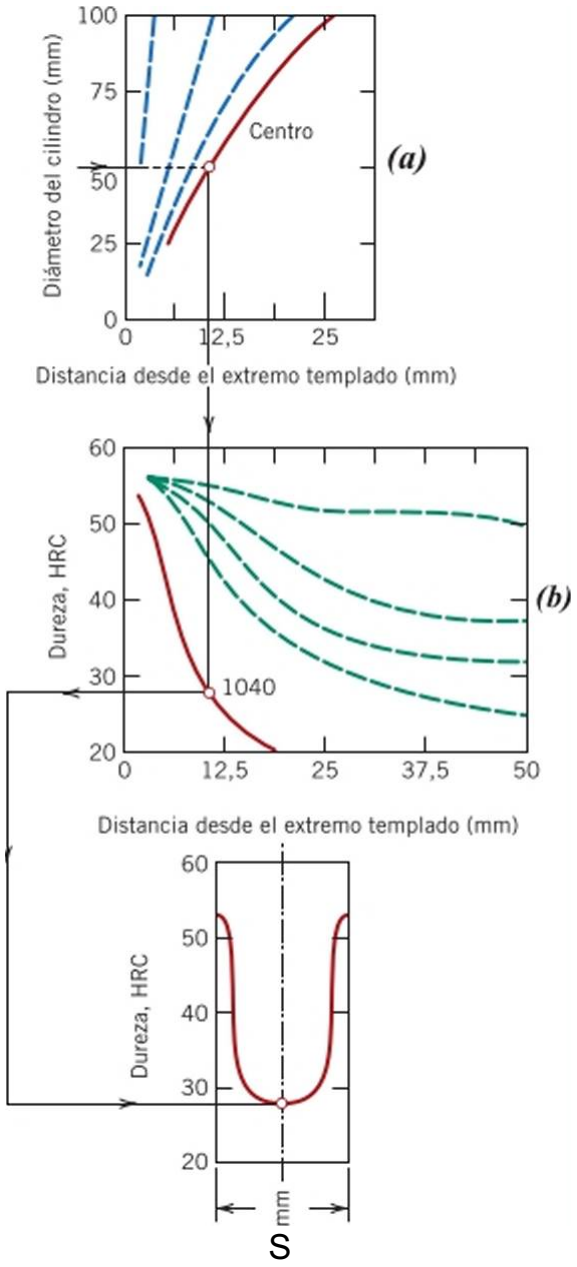



**Figura 17.13** Perfiles de dureza a partir de medidas de templabilidad. *(a)* Velocidad de enfriamiento en el centro de una probeta de 50 mm de diámetro templada en agua, *(b)* Conversión de la velocidad de enfriamiento en dureza HRC para un acero 1040. (c) Dureza Rockwell representada sobre el perfil de la muestra.

## EJEMPLO DE DISEÑO 17.1

### Selección del acero y del tratamiento térmico

Se precisa seleccionar una aleación de acero para el eje de salida de una caja de cambios. El diseño requiere un eje cilindrico de 25 mm de diámetro que tenga una dureza superficial mínima de 38 HRC y una ductilidad mínima (%A) del 12%. Especificar una aleación y el tratamiento térmico que cumplirían estos criterios.

***Solución***

En primer lugar, el coste es también una consideración de diseño muy importante. Esto probablemente eliminaría aceros relativamente caros, como aceros inoxidables y endurecibles por precipitación. Por tanto, se considera en primer lugar un examen de aceros al carbono y de aceros de baja aleación, junto con los tratamientos térmicos correspondientes para modificar/adecuar sus características mecánicas.

Es poco probable que únicamente el trabajo en frío proporcione a estos aceros la combinación deseada de dureza y ductilidad. Por ejemplo, en la Figura 8.19 se indica que una dureza de 38 HRC corresponde a una resistencia a tracción de 1200 MPa. La resistencia a tracción en función del porcentaje de trabajo en frío, para un acero 1040, se representa en la figura 9.19/?. Hay que señalar que a 50% CW (trabajo en frío) se alcanza un valor de resistencia a tracción, aproximadamente, de sólo 900 MPa. Además, la ductilidad correspondiente es de, aproximadamente, 10% (Figura 9.19c). Por tanto, estas dos propiedades quedan por debajo de los requisitos especificados en el diseño y, probablemente, el trabajo en frío en otros aceros al carbono o de baja aleación no alcanzarán los valores mínimos requeridos.

Otra posibilidad consiste en realizar una serie de tratamientos térmicos a un acero que consigan una condición de austcnización, seguida de temple (para formar martensita) y, finalmente, de revenido. Se examinan, por tanto, las propiedades mecánicas de diversos aceros al carbono y de aceros de baja aleación sometidos a tratamientos térmicos como el indicado. La dureza de la superficie del material templado (que es la zona más afectada) depende tanto de la composición del acero como del diámetro de la probeta, como se ha comentado en las secciones anteriores. Por ejemplo, la variación de la dureza superficial con el diámetro está representada en la Tabla 17.1 para un acero 1060 temple en aceite. Además, la dureza de la superficie tras el revenido también depende de la temperatura y del tiempo de esta última etapa de tratamiento.

En la Tabla 17.2 se agrupan datos de dureza y de ductilidad para un acero al carbono (A1SI/SAE 1040) y para varios aceros de baja aleación, de uso y disponibilidad común, en estado de temple y tras el revenido. También se indica el medio de enfriamiento (aceite o agua) y las temperaturas de revenido (540 °C, 595 °C y 650 °C). Se puede observar que las únicas combinaciones de composición y tratamiento térmico que cumplen con los criterios estipulados son: 4150/temple en aceite + revenido a 540 °C, 4340/aceitc + revenido a 540 °C y 6150/aceite + revenido a 540 °C (en la tabla, los datos para estas combinaciones alcación/tratamicnto térmico, están indicados en negrita). Los costes de estos tres materiales son, probablemente, compara-

Tabla 17.1 Valores de dureza superficial para cilindros de acero 1060 templado en aceite, con varios diámetros.

| Diámetro (mm) | Dureza superficial (HRC) |
|---|---|
| 12,5 | 59 |
| 25 | 34 |
| 50 | 30,5 |
| 100 | 29 |

bles, pero debería realizarse un análisis de costes. Además, la aleación 6150 presenta valores ligeramente mayores de ductilidad, lo que le proporcionaría una ligera ventaja en el proceso de selección.

Tabla 17.2 Valores de dureza Rockwell C (superficial) y de alargamiento porcentual (%A) para seis muestras cilindricas de 25 mm de diámetro de 25 mm de acero en diversas condiciones de temple y revenido.

| Designación aleación/ medio de temple | Templado | Revenido a 540 °C | | Revenido a 595 °C | | Revenido a 650 °C | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Dureza (HRC) | Dureza (HRC) | Ductilidad (%A) | Dureza (HRC) | Ductilidad (%A) | Dureza (HRC) | Ductilidad (%A) |
| 1040,′aceite | 23 | (12,5)[a] | 26,5 | (10)″ | 28,2 | (5,5)″ | 30,0 |
| 1040/agua | 50 | (17,5)″ | 23,2 | (15)″ | 26,0 | (12,5)″ | 27,7 |
| 4130/agua | 51 | 31 | 18,5 | 26,5 | 21,2 | — | — |
| 4140/accite | 55 | 33 | 16,5 | 30 | 18,8 | 27,5 | 21,0 |
| 4150/aceitc | 62 | 38 | 14,0 | 35,5 | 15,7 | 30 | 18,7 |
| 4340/aceitc | 57 | 38 | 14,2 | 35,5 | 16,5 | 29 | 20,0 |
| 6150/aceite | 60 | 38 | 14,5 | 33 | 16,0 | 31 | 18,7 |

[a]Estos valores de dureza, al ser inferiores a 20 HRC, son sólo aproximados.

Como se indica en el apartado anterior, en las probetas cilindricas de acero que han sido templadas, la dureza de la superficie depende no sólo de la composición del acero y del medio de temple, sino también del diámetro de la probeta. Del mismo modo, las características mecánicas de probetas de acero que han sido templadas y posteriormente revenidas, también están en función del diámetro de la probeta. Este fenómeno se ilustra en la Figura 17.14, donde se representan la resistencia a tracción, el límite elástico y la ductilidad (%A) frente a la temperatura de revenido, para cuatro probetas de acero 4140 templado en aceite, con diámetros de 12,5 mm, 25 mm, 50 mm y 100 mm.

## 17.7 ENDURECIMIENTO POR PRECIPITACIÓN

endurecimiento por precipitación

Los valores de resistencia y dureza de algunas aleaciones metálicas pueden aumentar por la formación de partículas, extremadamente pequeñas y uniformemente dispersas, de una segunda fase dentro de la fase matriz original. Esto se puede conseguir mediante un tratamiento térmico conocido como endurecimiento por precipitación, ya que las pequeñas partículas de la nueva fase se denominan *precipitados.* También se utiliza el término *maduración* o *envejecimiento* para designar a este procedimiento, ya que el aumento de resistencia se desarrolla con el tiempo, tal como la aleación “madura” o “envejece”. Aleaciones aluminio-cobre, cobre-berilio, cobre-estaño y magnesio-aluminio son ejemplos de aleaciones que pueden endurecer mediante tratamientos de precipitación; algunas aleaciones férreas también son endurecibles por precipitación.

El endurecimiento por precipitación y el tratamiento de temple+rcvcnido de un acero para formar martcnsita revenida son fenómenos totalmente diferentes, a pesar de que los procedimientos de tratamiento térmico son similares; por lo tanto, los procesos no deben confundirse. La principal diferencia radica en los mecanismos desarrollados para endurecer y aumentar la resistencia, y resulta evidente al explicar el endurecimiento por precipitación.

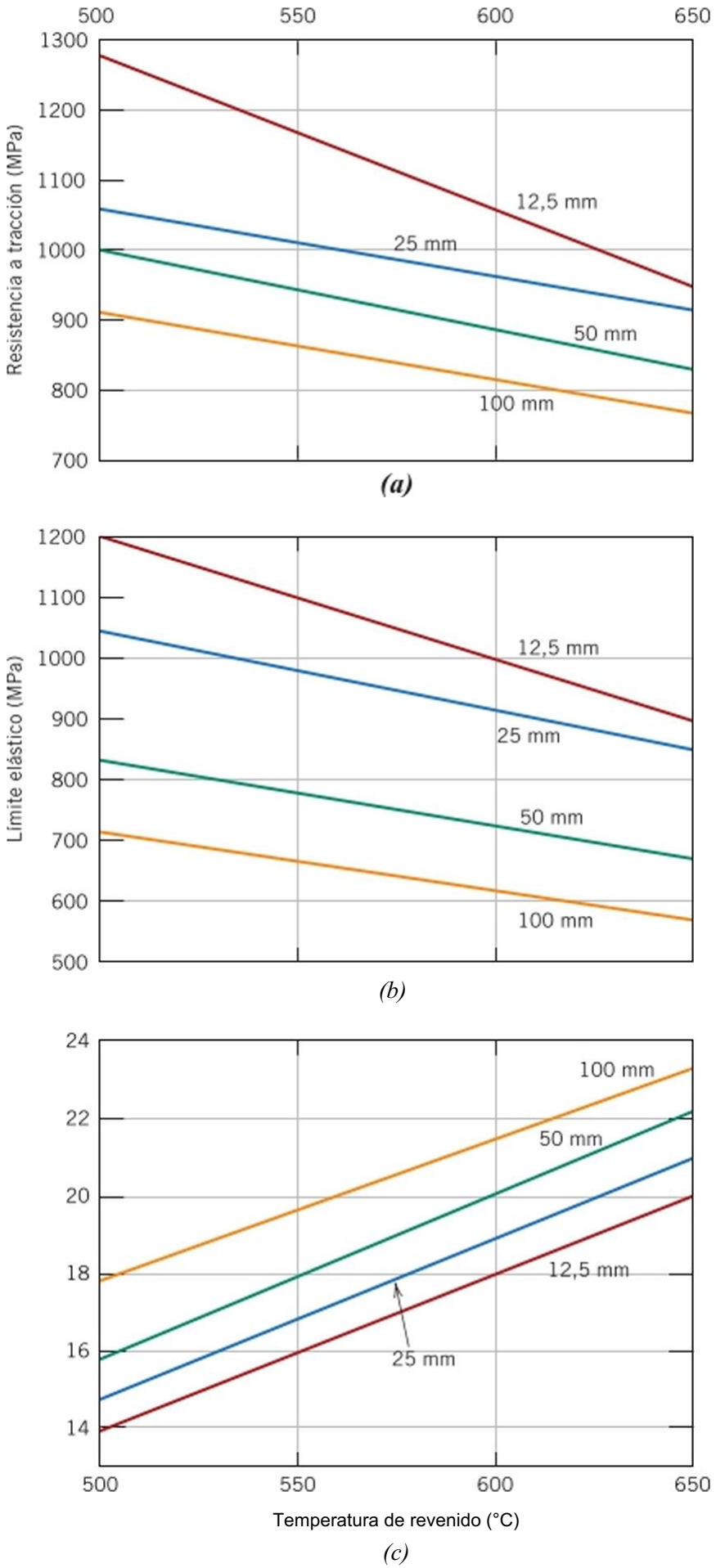



Figura 17.14 Valores de («) resistencia a tracción, *(b)* límite elástico y (c) ductilidad (% alargamiento) frente a la temperatura de revenido para probetas cilindricas de un acero 4140 templado en aceite con diámetros de 12,5 mm, 25 mm, 50 mm y 100 mm.

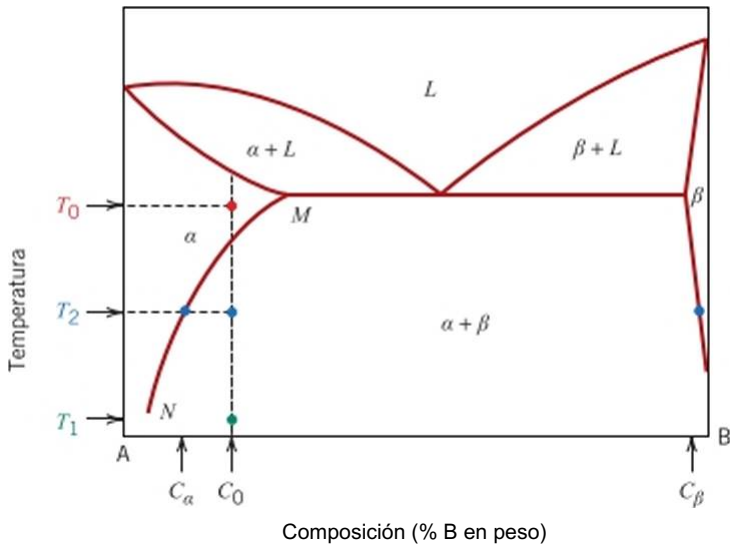



Figura 17.15 Diagrama de fases hipotético para una aleación de composición $C_o$, que endurece por precipitación.

## Tratamientos térmicos

El endurecimiento por precipitación es el resultado del desarrollo de partículas de una nueva fase, por lo tanto la explicación del procedimiento del tratamiento térmico se facilita mediante la utilización de un diagrama de fases. En la práctica, muchas aleaciones endurecióles por precipitación contienen dos o más elementos de aleación, pero la explicación se simplifica si se refiere a un sistema binario. El diagrama de fases debe ser del tipo del sistema A-B hipotético mostrado en la Figura 17.15.

Un sistema de aleación es endurecióle por precipitación si su diagrama de fases cumple las dos condiciones siguientes: que la solubilidad máxima de un componente en el otro sea considerable y que la concentración del límite de solubilidad del componente principal disminuya rápidamente al descender la temperatura. Ambas condiciones se cumplen en el diagrama de fases hipotético de la Figura 17.15. La solubilidad máxima corresponde a la composición en el punto *M.* Además, el límite de solubilidad entre las fases *a* y *a* + />′ disminuye desde la concentración máxima a un valor muy bajo de B en A en el punto *N.* Asimismo, la composición de una aleación endurecióle por precipitación debe ser menor que la correspondiente a la solubilidad máxima. Estas condiciones son necesarias pero no suficientes para que se produzca endurecimiento por precipitación en una aleación. A continuación se comenta un requisito adicional.

### *Tratamiento térmico de solución*

**tratamiento térmico de solución**

El endurecimiento por precipitación se produce mediante dos tratamientos térmicos diferentes. El primero es un tratamiento térmico de solución (o disolución) en el que los átomos de soluto se disuelven para formar una solución sólida monofásica. Al considerar la aleación de composición $C_o$ de la Figura 17.15, el tratamiento consiste en calentar la aleación a una temperatura dentro del campo de fase «, por ejemplo, $T_o$ y esperar hasta que toda la fase *[i* presente se disuelva completamente. En este punto, la aleación se compone sólo de una fase de composición $C_{()}$. A continuación se enfría rápidamente, o se templa, hasta una temperatura $T_h$ que en muchos casos es temperatura ambiente, de modo que se dificulte la difusión y se evite la formación de la fase //. Por tanto, a T! el sistema se halla en una situación de no equilibrio en la que sólo existe una solución sólida de fase « sobresaturada con átomos de B; en estas condiciones, la aleación es relativamente blanda y poco resistente. Además, en la mayoría de las aleaciones la velocidad de difusión a $F_I$ es extremadamente lenta, de modo que, a esta temperatura, la situación monofásica con fase *a* se mantiene durante periodos de tiempo relativamente largos.

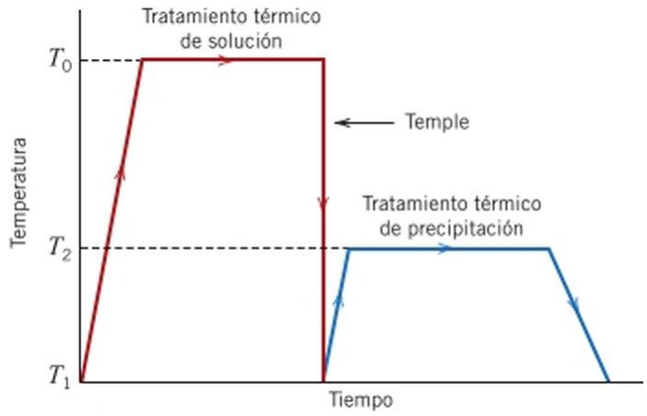



Figura 17.16 Representación esquemática de la temperatura frente al tiempo de los tratamientos térmicos de solución y de precipitación en el endurecimiento por precipitación.

### *Tratamiento térmico de precipitación*

tratamiento térmico de precipitación

El tratamiento térmico de precipitación consiste en calentar la solución sólida *a* sobresaturada hasta una temperatura intermedia $T_2$ (Figura 17.15), dentro de la región bifásica *a* + /7, en la cual la velocidad de difusión es apreciable. La fase precipitada */i* comienza a formarse como partículas finamente dispersas de composición Q, proceso que a veces se conoce como *maduración* o *envejecimiento.* Después de permanecer el tiempo adecuado a la temperatura $T_2$, la aleación se enfría hasta temperatura ambiente (la velocidad de enfriamiento en esta etapa, generalmente no es importante). En la Figura 17.16 se representa gráficamente la relación entre la temperatura y el tiempo en los tratamientos térmicos de solución y de precipitación. El carácter de las partículas/7 y, por consiguiente, la resistencia y la dureza de la aleación dependen tanto de la temperatura de precipitación $T_2$ como del tiempo de envejecimiento a esta temperatura. En algunas aleaciones, el envejecimiento o maduración ocurre de forma espontánea a temperatura ambiente tras períodos de tiempo largos.

La dependencia del crecimiento de las partículas de /7 precipitadas respecto al tiempo y a la temperatura, en condiciones de tratamiento isotérmico, se puede representar por curvas en forma de C, similares a las de la Figura 12.18 para la transformación cutcctoidc del acero. Sin embargo, es más útil y adecuado representar valores de resistencia a tracción, límite elástico o dureza a temperatura ambiente, como una función del logaritmo del tiempo de envejecimiento, a temperatura constante $T_2$. En la Figura 17.17 se representa el comportamiento típico de una aleación que endurece por precipitación. A tiempos más largos, los valores de resistencia o la dureza aumentan, alcanzan un máximo y, finalmente, disminuyen. El decrcmento de resistencia y de dureza que se produce después de largos períodos de tiempo se conoce como sobreenvejecimiento o sobremaduración. La influencia de la temperatura se indica superponiendo curvas a varias temperaturas.

sobrccnvejecimiento

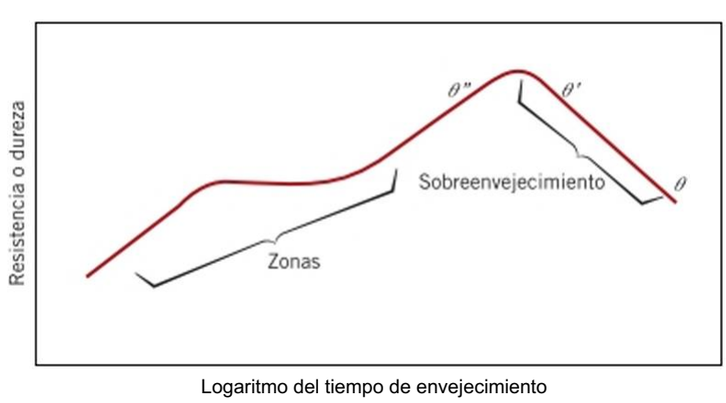



Figura 17.17 Representación esquemática de la resistencia a tracción y de la dureza en función del logaritmo del tiempo de envejecimiento, a temperatura constante, durante el tratamiento térmico de precipitación.

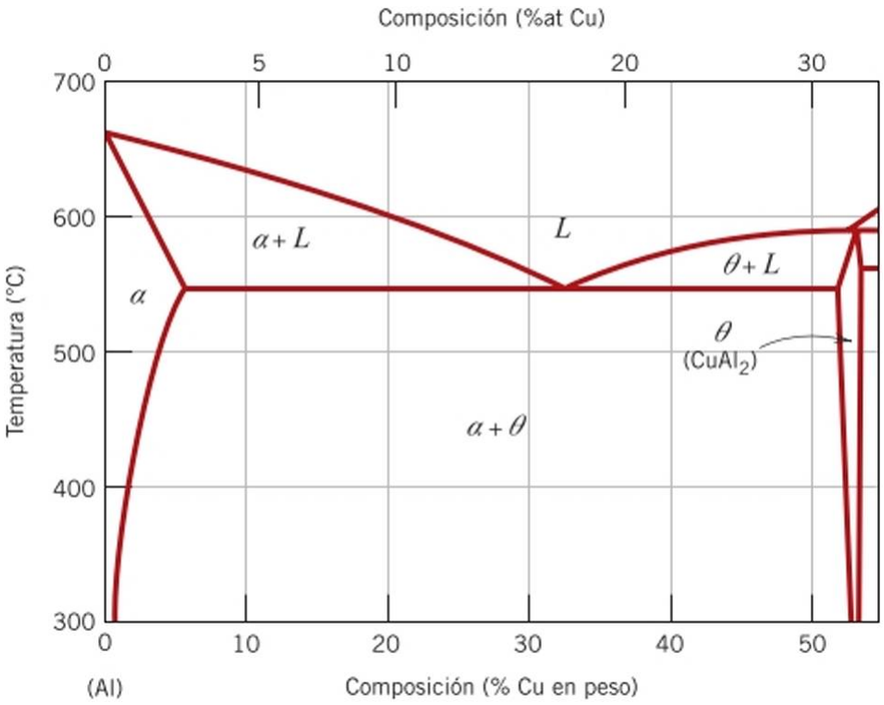



Figura 17.18 Zona rica en aluminio del diagrama de fases aluminio-cobre. (Adaptación de J. L. Murray, *International Metals Review,* 30. 5, 1985. Reimpresión autorizada por ASM International).

## Mecanismo de endurecimiento

Las aleaciones de aluminio de alta resistencia generalmente endurecen por precipitación. Aunque muchas de estas aleaciones tienen diferentes proporciones y combinaciones de elementos de aleación, quizá el mecanismo de endurecimiento más estudiado corresponda a las aleaciones aluminio-cobre. La Figura 17.18 presenta la porción rica en aluminio del diagrama de fases de aluminio-cobre. La fase *a* es una solución sólida sustitucional de cobre en aluminio, mientras que el compuesto intermetálico CuAL se designa como fase *0.* En una aleación de aluminio-cobre de composición, por ejemplo, 96% Al en peso y 4% Cu en peso, en el desarrollo de esta fase *0* de equilibrio durante el tratamiento térmico de precipitación, se forman primero varias fases de transición en una secuencia específica. Las propiedades mecánicas quedan afectadas por el carácter de las partículas de estas transiciones de fases. Durante la etapa inicial del endurecimiento (un tiempo breve, en la Figura 17.17), los átomos de cobre se agrupan en forma de diminutos y delgados discos de tan sólo uno o dos átomos de espesor y, aproximadamente, 25 átomos de diámetro; aparecen en innumerables posiciones dentro de la fase «. Los grupos, a veces llamados *zonas,* son tan pequeños que realmente no se pueden distinguir como partículas de precipitado distintas. Sin embargo, con el tiempo y la posterior difusión de átomos de cobre, estas zonas o partículas aumentan de tamaño y experimentan dos transiciones de fases (denotadas como *0″* y ¿O, antes de alcanzar la fase de equilibrio *0* (Figura 17.19c). Las partículas de la fase de transición de una aleación de aluminio 7150 endurecido por precipitación se muestran en la micrografía electrónica de la Figura 11.20.

La figura 17.17 muestra el aumento de resistencia y de dureza como consecuencia de la presencia de innumerables partículas de fases de transición y de fases mctacstablcs. En esta figura se destaca que la máxima resistencia coincide con la formación de la fase *0″,* que se puede conservar enfriando la aleación a temperatura ambiente. La sobremaduración (o sobreenvejecimiento) es la consecuencia del crecimiento continuo de partículas y del desarrollo de fases ff y *0.*

El aumento de resistencia se acelera a medida que aumenta la temperatura, como muestra la Figura 17.21a, que es una representación gráfica del límite elástico en función del logaritmo de tiempo para una aleación de aluminio 2014 a diferentes temperaturas de precipitación. Idealmente, la temperatura y el tiempo para el tratamiento térmico de precipitación deben diseñarse para originar una dureza o una resistencia próxima al máximo.

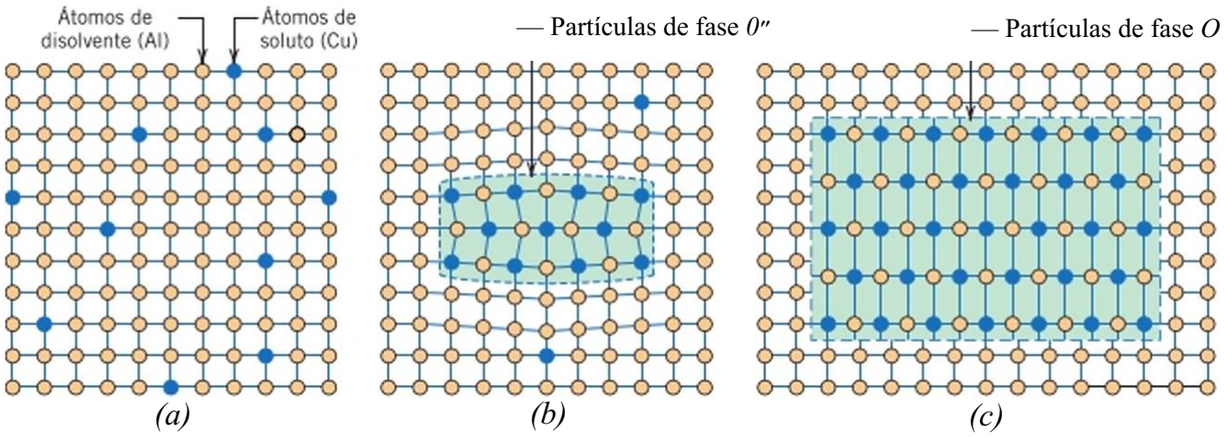



Figura 17.19 Representación esquemática de diversas etapas de la formación de precipitados de la fase *O* en equilibrio. *(a)* Solución sólida *a* sobresaturada, *(b)* Precipitado de fase de transición (0"). (c) Fase de equilibrio *(0)* dentro de la fase matriz a.

Este aumento de resistencia supone una disminución de la ductilidad, como demuestra la Figura 17.21/? para el aluminio 2014 a varias temperaturas.

No todas las aleaciones que satisfacen las condiciones antes mencionadas, relativas a la composición y a la configuración del diagrama de fases, son susceptibles de endurecimiento por precipitación. Además, en la intercara precipitado-matriz se ha de producir deformación de red. En la aleación aluminio-cobre se produce distorsión de la estructura de red cristalina en la vecindad de estas partículas de fases de transición (Figura 17.19/?). Estas distorsiones plásticas dificultan los movimientos de las dislocaciones y la aleación endurece, aumentando su resistencia. A medida que aparece la fase *0,* la sobremaduración (disminución de dureza y de resistencia) resultante se explica por una disminución de la oposición al deslizamiento que ofrecen estas partículas precipitadas.

Las aleaciones que experimentan endurecimiento por precipitación apreciable a temperatura ambiente y después de períodos de tiempo relativamente cortos, se deben templar y después guardar en condiciones de refrigeración. Algunas aleaciones de aluminio utili-

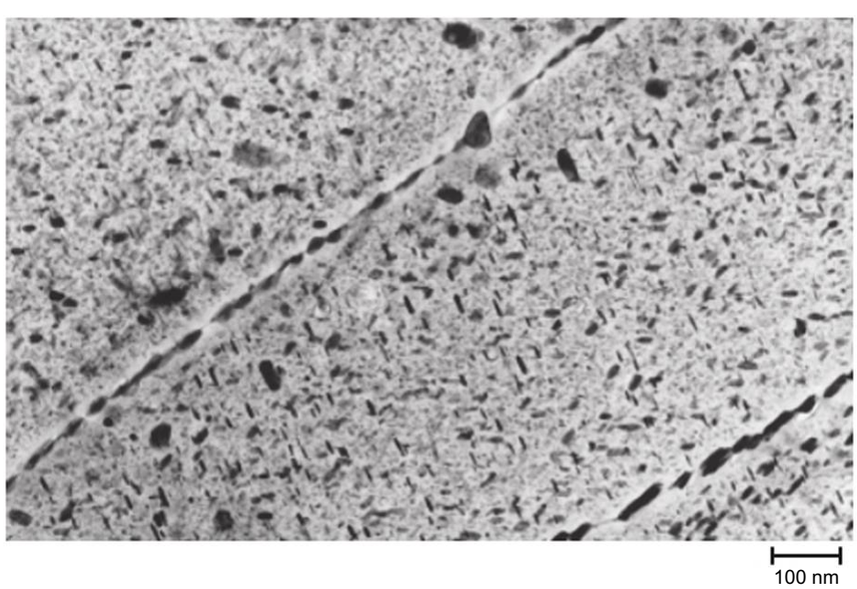
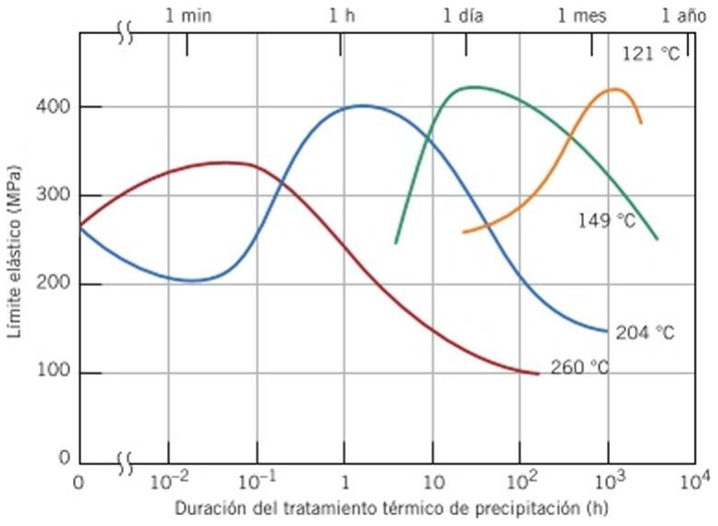
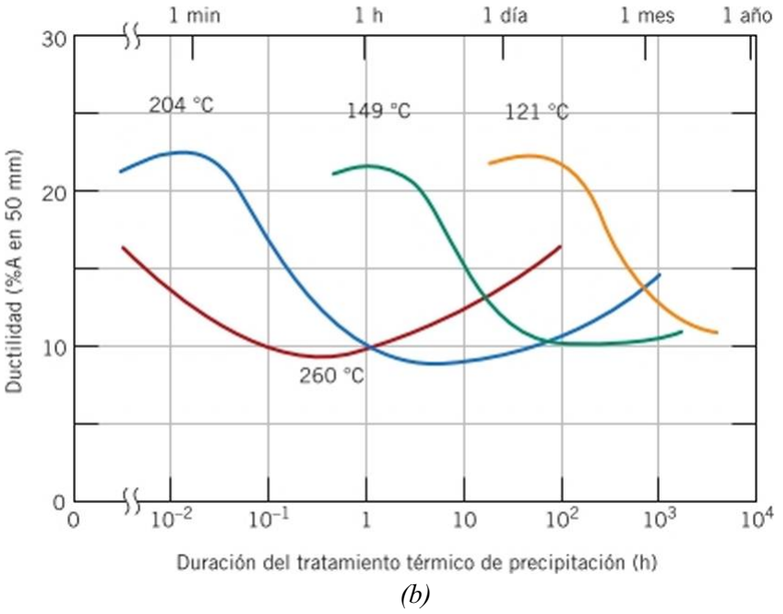



Figura 17.20 Micrografía de microscopía electrónica de transmisión que muestra la microestructura de una aleación de aluminio 7150-T651 (6,2% Zn en peso, 2,3% Cu en peso, 2,3% Mg en peso, 0.12% Zr en peso y el resto de Al) endurecida por precipitación. La fase clara corresponde a la matriz de solución sólida de aluminio. La mayoría de las pequeña partículas de precipitados oscuros en forma de placa, son de una fase de transición /;′ y el resto son de la fase de equilibrio ′/ ($MgZn_2$). Los bordes de grano sea aprecian "decorados" con algunas de estas partículas. $^{x}$90000. (Cortesía de G. H. Narayanan y A. G. Miller, Boeing Commercial Airplane Company).




*(a)*




*(b)*

Figura 17.21 Variación de las propiedades de una aleación de aluminio 2014 (0.9% Si en peso, 4,4% Cu en peso, 0,8 Mn en peso, 0,5% Mg en peso de Mg) durante el endurecimiento por precipitación a cuatro temperaturas de maduración diferentes: (a) limite clástico y (Z>) ductilidad (%A). [Adaptación de *Metals Handbook: Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Pure Metals,* Vol. 2, 9ª edición, II. Baker, (Managing Editor), 1979. Reproducción autorizada por ASM International, Materials Park. OH].

maduración natural, maduración artificial

zadas para remaches presentan este comportamiento. Se llevan al estado blando y luego se dejan madurar a temperatura ambiente. Este proceso se denomina maduración natural; la maduración artificial se lleva a cabo elevando la temperatura.

## Consideraciones diversas

Las aleaciones de alta resistencia se pueden someter a endurecimiento por deformación y por precipitación. El orden de estos procedimientos de endurecimiento es importante en la producción de aleaciones para conseguir la combinación óptima de propiedades mecánicas. Normalmente, en estas aleaciones se realiza primero un tratamiento térmico de solución seguido de un temple. A continuación se realiza trabajo en frío y, finalmente, un tratamiento de endurecimiento por precipitación. En la etapa final del tratamiento, la resistencia disminuye ligeramente debido a la recristalización. Si la aleación se endurece

por precipitación antes del trabajo en frío, se gasta más energía en la deformación plástica; además, se corre el riesgo de la aparición de grietas debido a la disminución de la ductilidad que acompaña al endurecimiento por precipitación.

La mayoría de las aleaciones endurecidas por precipitación tienen una utilización limitada por sus temperaturas máximas en servicio. La exposición a temperaturas a las que se produce la maduración puede dar lugar a una pérdida de resistencia debido a la sobremaduración o al sobreenvejecimiento.

# Conformación y procesado de cerámicas

Una preocupación principal en la aplicación de los materiales cerámicos es el método de conformación. Muchas de las operaciones de conformado de metales dependen del moldeo o de técnicas que implican algún tipo de deformación plástica. Teniendo en cuenta que los materiales cerámicos suelen tener puntos de fusión relativamente altos, el moldeo a partir de la fase líquida no es una opción a considerar. Además, en la gran mayoría de los casos, la fragilidad de estos materiales hace inviable la deformación plástica. Algunas piezas de cerámica están formadas a partir de polvos (o conjunto de partículas) que, en última instancia, se deben secar y cocer. Las formas de los componentes de vidrio se consiguen a temperaturas elevadas a partir de una masa fluida que aumenta su viscosidad al enfriarse. Los cementos se conforman mediante la colocación de una pasta fluida en moldes: la pasta adquiere la forma permanente del molde y endurece debido a reacciones químicas. Un esquema de la clasificación de los diversos tipos de técnicas de conformación de materiales cerámicos y vidrios se presenta en la Figura 17.22.

## 17.8 CONFORMACIÓN Y PROCESADO DE VIDRIOS Y VITROCERÁMICAS

### Propiedades de los vidrios

Antes de estudiar las técnicas de conformación de los vidrios se han de considerar algunas de las propiedades de estos materiales, que son sensibles a la temperatura. Los materiales vitreos, no cristalinos, no solidifican de la misma manera que los materiales cristalinos. Al enfriar, el vidrio se hace cada vez más viscoso de una manera continua a medida que la temperatura disminuye, y no existe una temperatura definida a la que el líquido se trans-

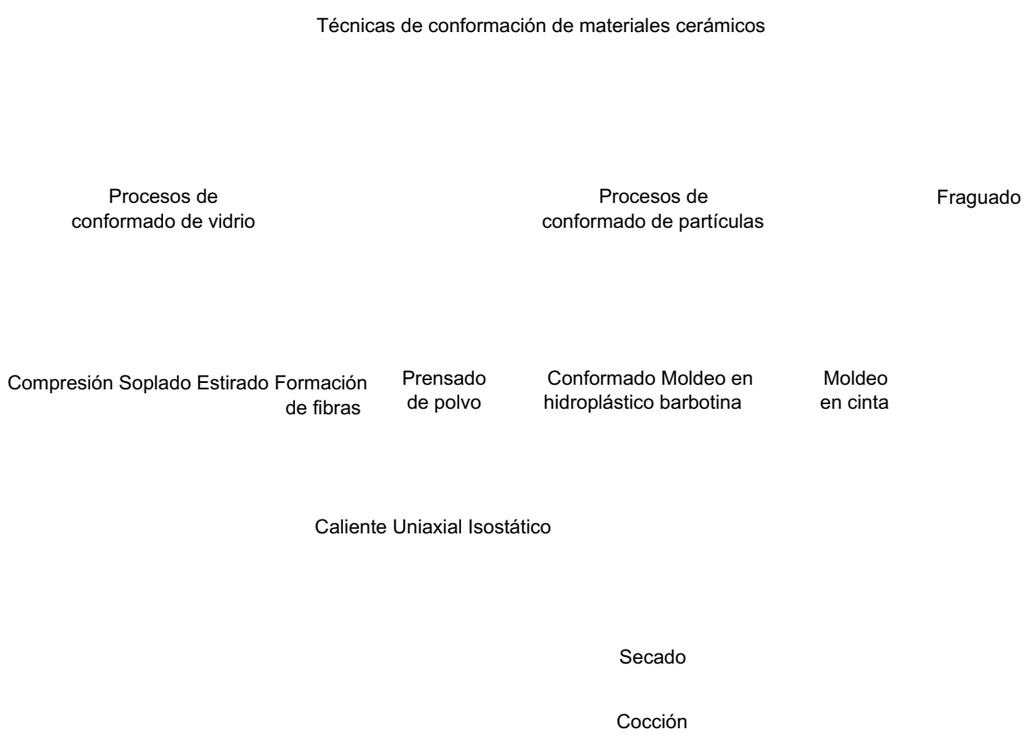



Figura 17.22
Clasificación esquemática de las técnicas de conformación de materiales cerámicos comentadas en este capítulo.

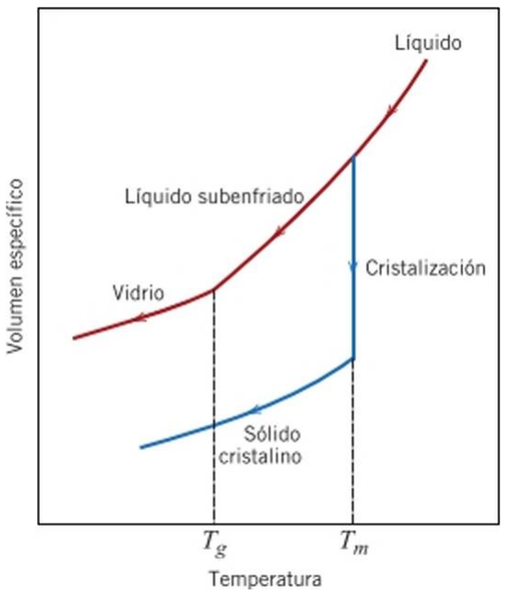



Figura 17.23 Comparación de la relación entre el volumen específico y la temperatura para materiales cristalinos y no cristalinos. Los materiales cristalinos solidifican a la temperatura de fusión $T_m$, y la temperatura de transición vitrea $T_g$ es característica del estado no cristalino.

forma en un sólido, como sucede con los materiales cristalinos. De hecho, una de las distinciones entre materiales cristalinos y no cristalinos radica en la dependencia del volumen específico (o volumen por unidad de masa, el recíproco de la densidad) con la temperatura, como se ilustra en la Figura 17.23. En los materiales cristalinos existe una disminución discontinua en volumen a la temperatura de fusión $T_f$. Sin embargo, para los materiales vitreos, el volumen disminuye continuamente con la reducción de la temperatura; la temperatura a la cual se produce un ligero cambio en la pendiente se denomina temperatura de transición vitrea, o temperatura *ficticia,* $T_g$. Por debajo de esta temperatura, el material se considera que es un vidrio; por encima, primero es un líquido subenfriado y, por último, un líquido.

temperatura de transición vitrea

Las relaciones entre viscosidad y temperatura en los vidrios son también importantes en las operaciones de conformación. En la Figura 17.24 se representa el logaritmo de la

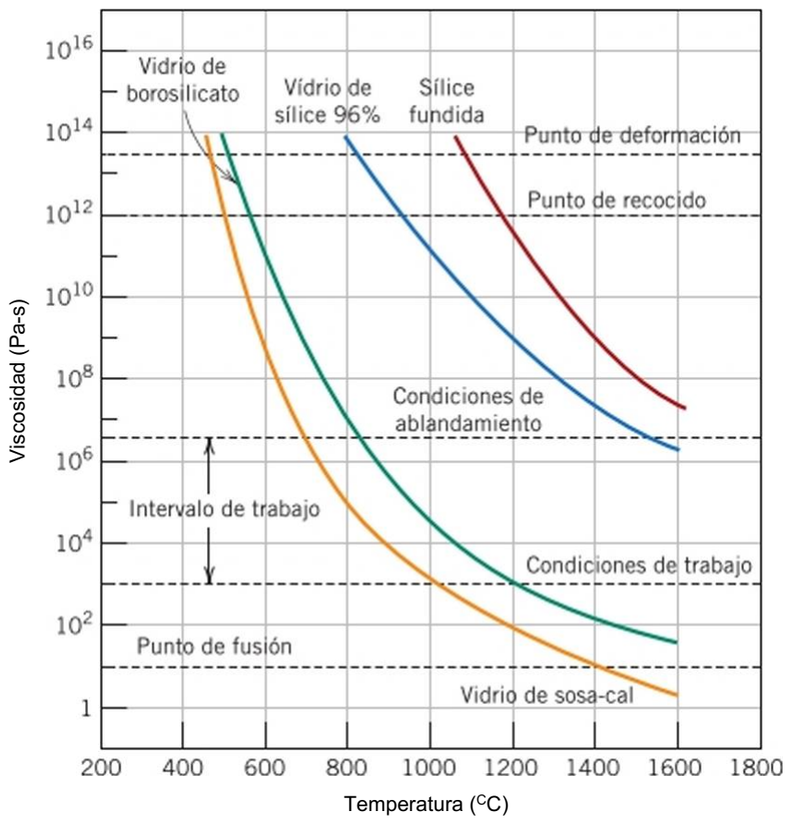



Figura 17.24 Logaritmo de la viscosidad frente a la temperatura para la sílice fundida y para tres tipos de vidrio de silice. (De E. B. Shand. *Engineering Glass,* Modem Materials, Vol. 6, Academic Press, New York, 1968, p. 262).

viscosidad frente a la temperatura para la sílice fundida, para vidrios de alto contenido en sílice, para vidrios de borosilicato y para vidrios de sosa-cal. En la escala de la viscosidad se indican varios aspectos importantes en la conformación y procesado de vidrios:

**punto de fusión**

1. El punto de fusión, que corresponde a la temperatura a la que la viscosidad es de 10 Pas (100 P); el vidrio es lo suficientemente fluido para ser considerado un líquido.

**condiciones de trabajo**

2. Las condiciones de trabajo, que representan los valores de temperatura a las que la viscosidad es 10’ Pa-s (10’ P); el vidrio se deforma fácilmente a esta viscosidad.

**condiciones de ablandamiento**

3. Las condiciones de ablandamiento, en las que se alcanza una viscosidad de 4 x $10^6$ Pa s (4 x 10 P), son las temperaturas máximas a las que una pieza de vidrio puede manipularse sin causar alteraciones dimensionales significativas.

**punto de recocido**

4. El punto de recocido es la temperatura a la que la viscosidad es $10^{2\prime}$ Pa s (10″ P); a esta temperatura, la difusión atómica es suficientemente rápida para que cualquier tensión residual se pueda eliminaren aproximadamente 15 min.

**punto de deformación**

5. El punto de deformación, que corresponde a la temperatura a la que la viscosidad alcanza valores de 3 x 10'’ Pa s (3 x $10^{4\prime}$ P); para temperaturas por debajo del punto de deformación se produce fractura antes del inicio de la deformación plástica. La temperatura de transición vitrea estará por encima del punto de deformación.

La mayoría de las operaciones de conformación de vidrio se llevan a cabo dentro del intervalo de trabajo, entre la temperatura de trabajo y la temperatura de ablandamiento.

Obviamente la temperatura de cada uno de estos puntos depende de la composición del vidrio. Por ejemplo, en la Figura 17.24, los puntos de ablandamiento de los vidrios comunes de sosa-cal y de los vidrios con 96% de sílice están alrededor de 700 °C y 1550 °C, respectivamente. Es decir, las operaciones de conformado pueden realizarse a temperaturas significativamente más bajas para el vidrio de sosa-cal. La capacidad de conformación de un vidrio depende en gran medida de su composición.

## Hechurado del vidrio

El vidrio se genera por calentamiento de las materias primas a una temperatura elevada por encima de la temperatura de fusión. La mayoría de los vidrios comerciales son de la variedad de sílice-sosa-cal; la sílice se aporta normalmente como arena de cuarzo común, mientras que $Na_2O$ y CaO se añaden en forma de cenizas de sosa ($Na_2CO_3$) y piedra caliza ($CaCO_3$). En la mayoría de las aplicaciones, especialmente cuando la transparencia óptica es importante, es esencial que el producto de vidrio sea homogéneo y sin poros. La homogeneidad se logra mediante la fusión completa y la mezcla de los ingredientes de materia prima. La porosidad se forma a partir de pequeñas burbujas de gas que se producen; éstas deben absorberse en el material fundido o ser eliminadas, lo que requiere el adecuado ajuste de la viscosidad del material fundido.

Se utilizan cinco procesos de conformación diferentes para elaborar productos de vidrio: prensado, soplado, estirado, formación de vidrio plano y formación de fibras. El prensado se utiliza en la fabricación de componentes de paredes relativamente gruesas, tales como platos y bandejas. La pieza de vidrio se forma bajo la presión aplicada en un molde de fundición recubierto interiormente de grafito y que tiene la forma deseada; el molde normalmente se calienta para asegurar una superficie lisa.

Aunque el soplado de vidrio se realiza a mano, especialmente en los objetos de artesanía, el proceso se ha automatizado para la producción de envases de vidrio, botellas y bombillas. Las diversas etapas de esta técnica se ilustran en la Figura 17.25. A partir de una masa de vidrio, por prensado mecánico en un molde, se elabora la *preforma* (“parison”) o forma temporal. Esta pieza se coloca en un molde final de soplado y es forzada a adquirir la forma del contorno del molde por la presión de aire inyectado.

El estirado se utiliza para obtener piezas de vidrio de gran longitud y con sección transversal constante, tales como láminas, barras, tubos y fibras.

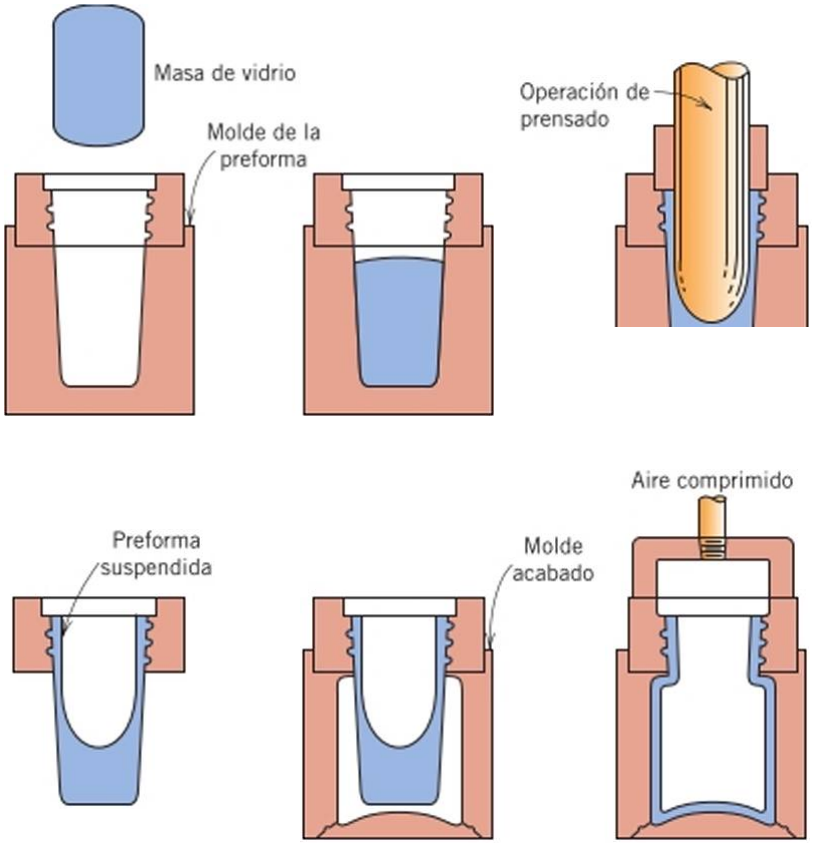



Figura 17.25 Técnica de inyección-soplado para la producción de una botella de vidrio. (Adaptación de C. J. Phillips, *Glass: The Miracle Maker*. Reproducción autorizada por Pitman Publishing Ltd., London).

Hasta Tíñales de la década de 1950, los vidrios de ventanas (placas) se producían por moldeo (o estirado) del vidrio en forma de placas, laminando ambas caras para que fuesen planas y paralelas; finalmente, se pulían las caras para aumentar la transparencia de la lámina, procedimiento que era relativamente caro. El proceso de flotación, más económico, fue patentado en 1959 en Inglaterra. Con esta técnica (representada esquemáticamente en la Figura 17.26), el vidrio fundido se traslada, mediante rodillos, desde el horno hacia un baño de estaño líquido situado en un segundo horno. Como la lámina de vidrio "flota" en la superficie del estaño fundido, la tensión gravitacional y las fuerzas superficiales originan caras perfectamente planas y paralelas y con espesor uniforme. Por otra parte, las caras de la lámina de vidrio adquieren un acabado brillante, "pulido al fuego", en una región del

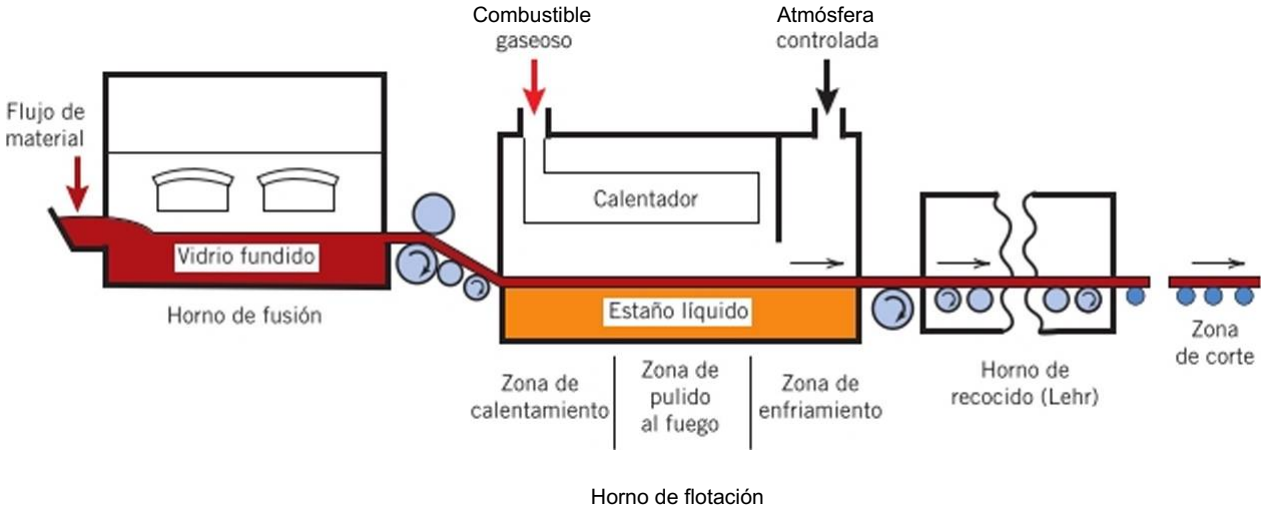



Figura 17.26 Diagrama esquemático del proceso de flotación para la fabricación del vidrio plano. (Cortesía de Pilkington Group Limited).

horno. La lámina pasa a continuación a un homo de recocido ("lehr") y es finalmente cortada en secciones (Figura 17.26). El éxito de esta operación requiere de un control rígido de la temperatura y de la composición química de la atmósfera gaseosa.

Las fibras de vidrio continuas se elaboran mediante una sofisticada operación de estirado. El vidrio fundido se mantiene caliente en una cámara por acción de unas resistencias de platino y las fibras se forman mediante el paso del vidrio fundido a través de muchos orificios pequeños en la base de la cámara. La viscosidad del vidrio, que es un parámetro fundamental, se controla mediante las temperaturas de la cámara y del orificio.

## Tratamiento térmico de los vidrios

### *Recocido*

Cuando un material cerámico se enfría desde una temperatura elevada se pueden generar tensiones internas, también denominadas tensiones térmicas, como resultado de las diferencias en la velocidad de enfriamiento y en la contracción térmica entre la superficie y las regiones interiores. Estas tensiones térmicas son importantes en las cerámicas frágiles, especialmente en los vidrios, ya que pueden debilitar el material o, en casos extremos, inducir la fisuración o la fractura, fenómeno conocido como choque térmico (véase Sección 20.5). Normalmente se intenta evitar la existencia de tensiones térmicas, lo cual puede lograrse enfriando la pieza a una velocidad suficientemente lenta. Sin embargo, una vez que estas tensiones se han introducido, su eliminación o al menos una reducción de su magnitud es posible mediante un tratamiento térmico de recocido, en el cual el objeto de vidrio se calienta hasta el punto de recocido y luego se enfría lentamente hasta temperatura ambiente.

choque térmico

### *Temple del vidrio*

La resistencia de una pieza de vidrio se puede aumentar introduciendo, de manera intencionada, tensiones residuales superficiales de compresión. Esto se puede lograr mediante un procedimiento de tratamiento térmico denominado temple térmico. En esta técnica, el material de vidrio se calienta a una temperatura superior a la de transición vitrea, aunque inferior a la temperatura de ablandamiento. Entonces se enfría hasta temperatura ambiente, mediante un chorro de aire o, en algunos casos, en un baño de aceite. Las tensiones residuales se originan debido a las diferencias en las velocidades de enfriamiento de la superficie *y* de las regiones interiores. Inicialmente, la superficie se enfría más rápidamente y, una vez alcanza una temperatura inferior a la del punto de deformación, se vuelve rígida. En este momento, el interior, que se enfría más lentamente, está a una temperatura superior a la del punto de deformación y, por tanto, todavía es plástico. Al continuar enfriando, el interior intenta contraerse en un grado mayor que el que ahora permite la superficie rígida exterior. De este modo, el interior tiende a tirar de la parte exterior hacia dentro, imponiendo tensiones radiales. Como consecuencia, después de enfriar la pieza de vidrio a temperatura ambiente,

temple térmico

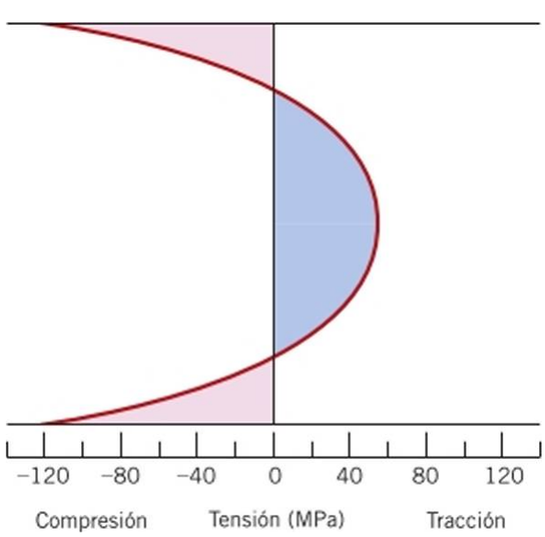



Figura 17.27 Distribución de tensiones residuales a lo largo de la sección de una placa de vidrio templado. (De W. D. Kingery, H. K. Bowcn y D. R. Uhlmann, *Inírodu ction to Ceramics,* 2ª edición. Copyright © 1976 por John Wiley&Sons, New York. Reproducción autorizada por John Wiley&Sons, Inc.).

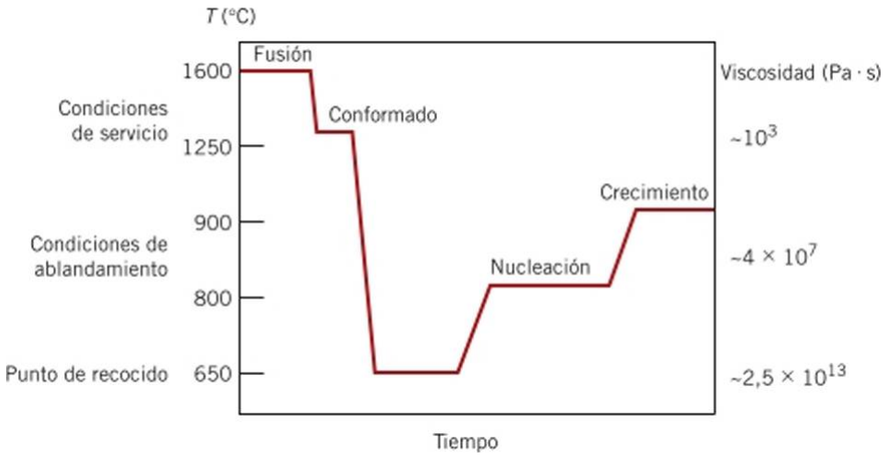



Figura 17.28 Representación gráfica temperatura/tiempo para el ciclo de procesado de la vitrocerámica $Li_2O$-$Al_2O_?$-$SiO_2$. (Adaptación de Y. M. Chiang, D. P. Birnie III y W. D. Kingery, *Physical Ceramics - Principles for Ceramic Science and Engineering.* Copyright © 1997 por John Wilcy&Sons, New York. Reproducción autorizada por John Wiley&Sons, Inc.).

se sostienen tensiones de compresión en la superficie y tensiones de tracción en las regiones interiores. La distribución de las tensiones a temperatura ambiente sobre la sección transversal de una placa de vidrio, se representa esquemáticamente en la Figura 17.27.

La rotura de los materiales cerámicos casi siempre se origina a partir de una grieta que se inicia en la superficie por acción de una carga de tracción aplicada. Para provocar la fractura de una pieza de vidrio templado, la magnitud de la tensión de tracción aplicada externamente debe ser lo suficientemente grande para superar, en primer lugar, la tensión residual compresiva de superficie y, además, tensionar suficientemente la superficie como para iniciar una grieta, que pueda propagarse. En un vidrio sin templar, la grieta se inicia a un nivel de tensión externa inferior y, en consecuencia, la resistencia a la fractura es menor.

El vidrio templado se utiliza para aplicaciones en las que se requieren resistencias elevadas, como puertas grandes, parabrisas de coches y lentes.

***Autoevaluación 17.4*** ¿Cómo afecta el espesor de un componente de vidrio a la magnitud de las tensiones térmicas que pueden ser introducidas? ¿Por qué?

(Respuesta en wwvv.reverte.com microsites cal 1 ister2e).

### Fabricación y tratamiento térmico de vitrocerámica

La primera etapa en la fabricación de una vitrocerámica consiste en darle forma como si se tratara de un componente de vidrio. Las técnicas de conformación utilizadas son las mismas que para piezas de vidrio, descritas anteriormente (p. ej., prensado y estirado). La conversión del vidrio en una vitrocerámica (por cristalización. Sección 14.11) se lleva a cabo mediante unos tratamientos térmicos adecuados. Uno de los tratamientos térmicos para la vitrocerámica LÍ2O-AI2O3-S1O2 se detalla en la gráfica temperatura/tiempo de la Figura 17.28. Después de las operaciones de fusión y conformación se realizan las operaciones de nucleación y crecimiento de las partículas de fase cristalina, que se llevan a cabo isotérmicamente a dos temperaturas diferentes.

## 17.9 FABRICACIÓN Y PROCESADO DE PRODUCTOS DE ARCILLA

Como se observó en la Sección 14.12, esta clase de materiales incluye los productos de arcilla estructurales y las cerámicas. Además de la arcilla, muchos de estos productos también contienen otros ingredientes. Las piezas, después de conformadas, se someten a las operaciones de secado y cocción; cada uno de los ingredientes influye en los cambios que tienen lugar durante estos procesos y en las características de la pieza terminada.

## Las características de la arcilla

Las arcillas desempeñan dos papeles fundamentales en las piezas cerámicas. En primer lugar, cuando se añade agua, se vuelven muy plásticas, una propiedad denominada *hidroplasticidad.* Esta propiedad es muy importante en las operaciones de conformación, como se trata más adelante. Además, una arcilla funde en un intervalo de temperaturas, por lo que se puede conseguir una pieza cerámica densa y fuerte durante la cocción sin alcanzar fusión completa, de tal manera que la forma deseada se mantiene. Este intervalo de temperaturas de fusión depende, obviamente, de la composición de la arcilla.

Las arcillas son aluminosilicatos compuestos de alúmina ($Al_2O_3$) y sílice ($SiO_2$) que contienen agua enlazada químicamente, y presentan una amplia gama de características físicas, composiciones químicas y estructuras. Las impurezas comunes incluyen compuestos (normalmente óxidos) de bario, calcio, sodio, potasio, hierro y también algo de materia orgánica. Las estructuras cristalinas de las arcillas son relativamente complicadas, aunque una característica común es su disposición en capas. Los minerales de arcilla que presentan mayor interés tienen la denominada estructura cristalina de la caolinita, $[Al_2(Si_2O_5)(OH)_4]$, que se muestra en la Figura 4.15. Cuando se añade agua, sus moléculas encajan entre estas láminas y forman una película delgada alrededor de las partículas de arcilla. Las partículas son, pues, libres para moverse unas respecto a otras, lo que explica la plasticidad resultante de la mezcla arcilla-agua.

## Composiciones de los productos de la arcilla

Además de la arcilla, muchos de estos productos (en particular, las porcelanas) también contienen ingredientes no plásticos. Los minerales no arcillosos incluyen sílex, o cuarzo finamente molido, y un fundente (o flujo) como el feldespato.' El cuarzo se utiliza fundamentalmente como material de relleno, ya que es económico, relativamente duro y químicamente no reactivo; además, experimenta pocos cambios durante el tratamiento térmico a altas temperaturas, debido a que tiene una temperatura de fusión muy elevada. Sin embargo, cuando se funde, el cuarzo tiene la capacidad de formar vidrio.

Cuando se mezcla un fundente con la arcilla, se forma un vidrio que tiene un punto de fusión relativamente bajo. Los feldespatos son un grupo de aluminosilicatos que contienen iones K , Na y $Ca^2$ , y son algunos de los fundentes más comunes.

Como cabría esperar, los cambios que se producen durante los procesos de secado y cocción, y también las características de la pieza acabada, están influenciados por las proporciones de los tres constituyentes: arcilla, cuarzo y fundente. Una porcelana típica puede contener, aproximadamente, 50% de arcilla, 25% de cuarzo y 25% de feldespato.

## Técnicas de fabricación

Las materias primas tienen que pasar, normalmente, por un proceso de molienda para reducir el tamaño de partícula. Posteriormente se realiza un tamizado, u otro proceso de separación, para obtener un polvo que tenga el tamaño de partícula previsto. En el caso de sistemas de varios componentes, los polvos se deben mezclar perfectamente con agua y, en ocasiones, con otros ingredientes para asegurar que las características sean compatibles con la técnica de conformado. La pieza elaborada debe tener suficiente resistencia mecánica para permanecer intacta durante el transporte, secado y cocción. Los productos de arcilla se conforman mediante dos técnicas: la conformación hidroplástica y el moldeo en barbotina.

**conformación hidroplástica**

**moldeo en barbotina**

### *Conformación hidroplástica*

Como se ha mencionado, los minerales de arcilla, cuando se mezclan con agua, se vuelven altamente plásticos y flexibles y pueden moldearse sin agrietarse. Sin embargo, presentan una muy baja resistencia. La consistencia (relación agua-arcilla) de la masa hidroplástica debe garantizar suficiente estabilidad como para permitir que una cerámica conformada mantenga su forma durante la manipulación y el secado.

"*Fundente* (o flujo), en el contexto de productos de arcilla, hace referencia a la sustancia que promueve la formación de una fase vitrea durante la etapa de cocción.

La técnica más común de conformado hidroplástico es la extrusión, en la que una masa espesa y plástica de cerámica se fuerza a pasar a través de una matriz que tiene la geometría de la sección transversal deseada, de manera similar a la extrusión de metales (Figura 17.2c). Ladrillos, tuberías, bloques cerámicos y tejas se fabrican usando el conformado hidroplástico. Normalmente, la presión de extrusión de la masa de cerámica plástica se ejerce por medio de un tomillo sin fin accionado por un motor y, a menudo, se elimina el aire en una cámara de vacío para aumentar la densidad. Las piezas extruidas que tienen regiones internas huecas (p. ej., ladrillos de construcción) se conforman mediante elementos situados dentro de la matriz.

### *Moldeo en barbotina*

Otro proceso de conformación utilizado para las composiciones basadas en la arcilla es el moldeo en barbotina. La barbotina es una suspensión de arcilla y otros materiales no plásticos en agua. Cuando se vierte en un molde poroso (normalmente hecho de yeso), éste absorbe el agua de la barbotina, dejando detrás de una capa consistente sobre la pared del molde, cuyo espesor depende del tiempo. Este proceso puede continuarse hasta que toda la cavidad del molde se vuelve consistente *(moldeo sólido),* como se muestra en la Figura 17.29«. Alternativamente, se puede terminar el proceso cuando la pared de la envoltura sólida alcanza un espesor determinado, invirtiendo el molde y vertiendo el exceso de barbotina *(moldeo por drenaje,* Figura 17.296). A medida que se seca, la pieza moldeada se contrae y se despega de la pared del molde, y entonces el molde puede desmontarse para retirar la pieza moldeada.

La naturaleza de la suspensión es extremadamente importante; debe tener una alta densidad relativa y ser, sin embargo, muy Huida para un colado adecuado. Estas características dependen de la relación sólido-agua y de otros agentes que se añaden a la suspensión para que la velocidad de colada sea elevada. Además, la pieza moldeada debe carecer de burbujas y debe tener una baja contracción de secado, así como una resistencia relativamente alta.

Las propiedades del molde influyen en la calidad del moldeo. Normalmente, para los moldes se utiliza yeso, que es económico, relativamente fácil de elaborar en formas com-

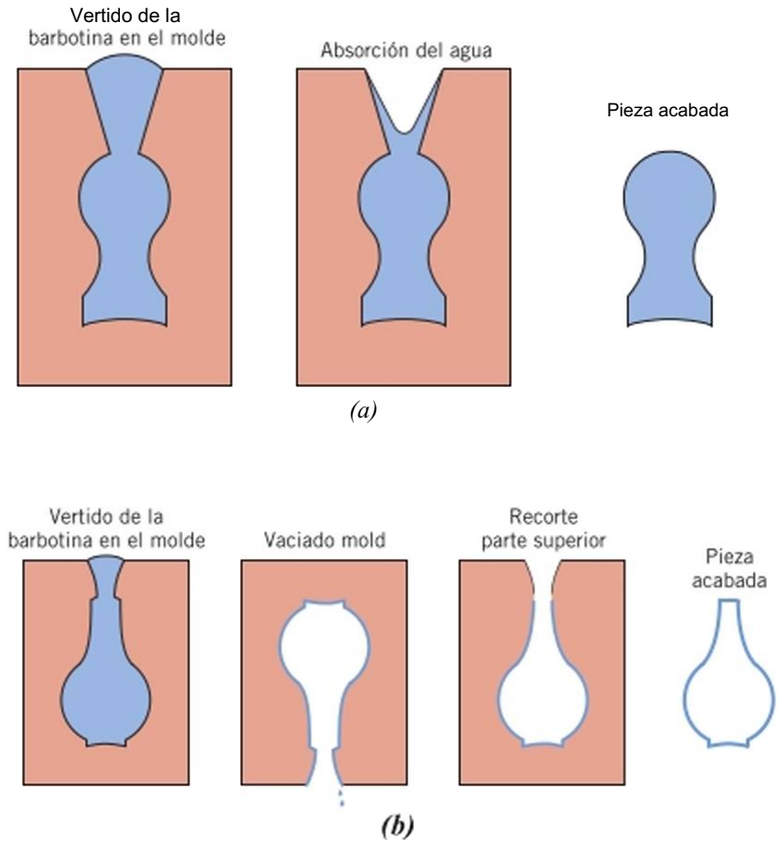



Figura 17.29 Etapas del moldeo en barbotina de *(a)* un cuerpo macizo y *(b)* de un componente vaciado, utilizando un molde de yeso. (De W. D. Kingery, */ntroduction to Ceramics.* Copyright © 1960 por John Wiley&Sons, New York. Reproducción autorizada por John Wiley&Sons, Inc.).

plicadas y reutilizable. La mayoría de los moldes se componen de varias partes que deben ensamblarse antes del moldeo. La porosidad del molde se puede variar para controlar la velocidad de moldeo. Algunos componentes cerámicos de formas muy complejas que suelen elaborarse mediante moldeo en barbotina, son elementos de porcelana sanitaria, objetos de arte y elementos de laboratorio, como tubos de cerámica.

## Secado y cocción

Una pieza de cerámica que ha sido elaborada por conformado hidroplástico, o por moldeo en barbotina, conserva una porosidad significativa y su resistencia es insuficiente para la mayoría de las aplicaciones practicas. Además, pueden contener restos del líquido (p. cj., agua) añadido como ayuda durante la operación de conformado; líquido que se elimina mediante un proceso de secado. La densidad y la resistencia aumentan como resultado del tratamiento térmico a alta temperatura denominado proceso de cocción. Un elemento que ha sido conformado y secado, pero no cocido, se denomina pieza verde. Las técnicas de secado y de cocción son críticas, ya que en estas operaciones se pueden introducir defectos que pueden inutilizar el componente cerámico (p. cj., deformación, distorsión, grietas). Estos defectos suelen ser causados por las tensiones que se generan a partir de la contracción no uniforme.

pieza verde

### *Secado*

A medida que un elemento de cerámica, basada en arcilla, se seca, experimenta una cierta contracción. En las primeras etapas de secado, las partículas de arcilla están prácticamente rodeadas por una película delgada de agua. A medida que el secado progresa y se elimina el agua, la separación entre partículas disminuye, provocando una leve contracción (Figura 17.30). Durante esta etapa, el control de la velocidad de eliminación de agua es crítico. El secado en regiones interiores de un cuerpo se consigue mediante la difusión de moléculas de agua a la superficie, donde ocurre la evaporación. Si la velocidad de evaporación es mayor que la velocidad de difusión, la superficie se seca (y, por tanto, se encoge) más rápidamente que el interior, aumentando la probabilidad de formación de los defectos antes mencionados. Así, la velocidad de evaporación de la superficie debe ser, como máximo, la velocidad de difusión del agua, y se controla mediante la temperatura, la humedad y la velocidad de flujo de aire.

Otros factores influyen también en la contracción, como el espesor del cuerpo. La contracción no uniforme y la formación de defectos son más pronunciados en piezas de gran espesor que en las delgadas. El contenido de agua del cuerpo conformado es también crítico: cuanto mayor es el contenido de agua, mayor es la contracción resultante. En consecuencia, el contenido de agua debe mantenerse tan bajo como sea posible. El tamaño de las partículas de arcilla influye también, de modo que la contracción aumenta al disminuir el tamaño de éstas. Para minimizar la contracción, puede incrementarse el tamaño de las partículas o bien pueden añadirse a la arcilla materiales no plásticos con partículas relativamente grandes.

La energía de microondas también puede ser utilizada para secar artículos de cerámica. Una ventaja de esta técnica es que se evitan las altas temperaturas usadas en los métodos convencionales, ya que las temperaturas de secado pueden mantenerse por debajo de 50 °C. Esto es importante porque la temperatura de secado de algunos materiales sensibles a la temperatura se debe mantener en valores tan bajos como sea posible.

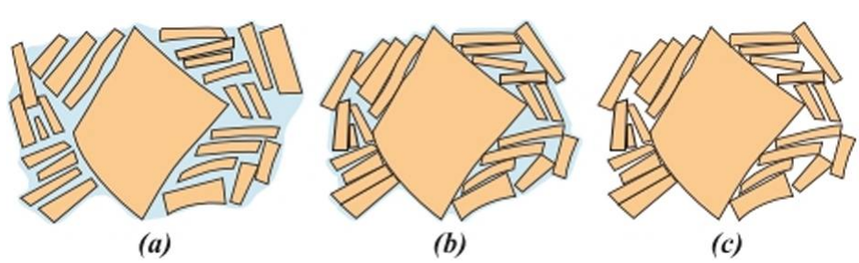



Figura 17.30 Etapas del proceso de eliminación de agua entre las partículas de arcilla durante el proceso de secado. *(a)* Pieza húmeda, *(b)* Pieza parcialmente seca, (c) Pieza completamente seca. (De W. D. Kingery, *Introduction lo Ceramics.* Copyright © 1960 por John Wiley&Sons, New York. Reproducción autorizada por John Wiley&Sons, Inc.).

*Autoevaluación 17.5* Las piezas de cerámica gruesas son más propensas a agrietarse durante el secado que las piezas de paredes delgadas. ¿Por qué?

(Respuesta en www.reverte.com microsites callister2e).

## Cocción

Después del secado, las piezas se cuecen generalmente a temperaturas entre 900 °C y 1400 °C. La temperatura de cocción depende de la composición y de las propiedades que se espera que tenga la pieza acabada. Durante la operación de cocción, la densidad se incrementa aún más (disminuyendo la porosidad) y la resistencia mecánica aumenta.

vitrificación

Cuando los materiales de arcilla se calientan a temperaturas elevadas, se producen varias reacciones complejas. Una de ellas es la vitrificación, con formación gradual de un vidrio líquido que fluye hacia el interior de los poros y que llena una parte de su volumen. El grado de vitrificación depende de la temperatura de cocción y del tiempo, así como de la composición de la pieza. La temperatura a la cual se forma la fase líquida se reduce por la adición de agentes fundentes, tales como el feldespato. Esta fase fundida se distribuye alrededor de las partículas no fundidas y llena los poros como resultado de fuerzas de tensión superficial (o acción capilar), produciéndose nuevamente una contracción. Al enfriar, esta fase fundida forma una matriz vitrea que proporciona un cuerpo denso y resistente. Por tanto, la microestructura final consiste en una fase vitrificada con partículas de cuarzo sin reaccionar y algo de porosidad. En la Figura 17.31 se muestra una micrografía de microscopía electrónica de barrido de una porcelana cocida en la que se pueden ver estos elementos microestructurales.

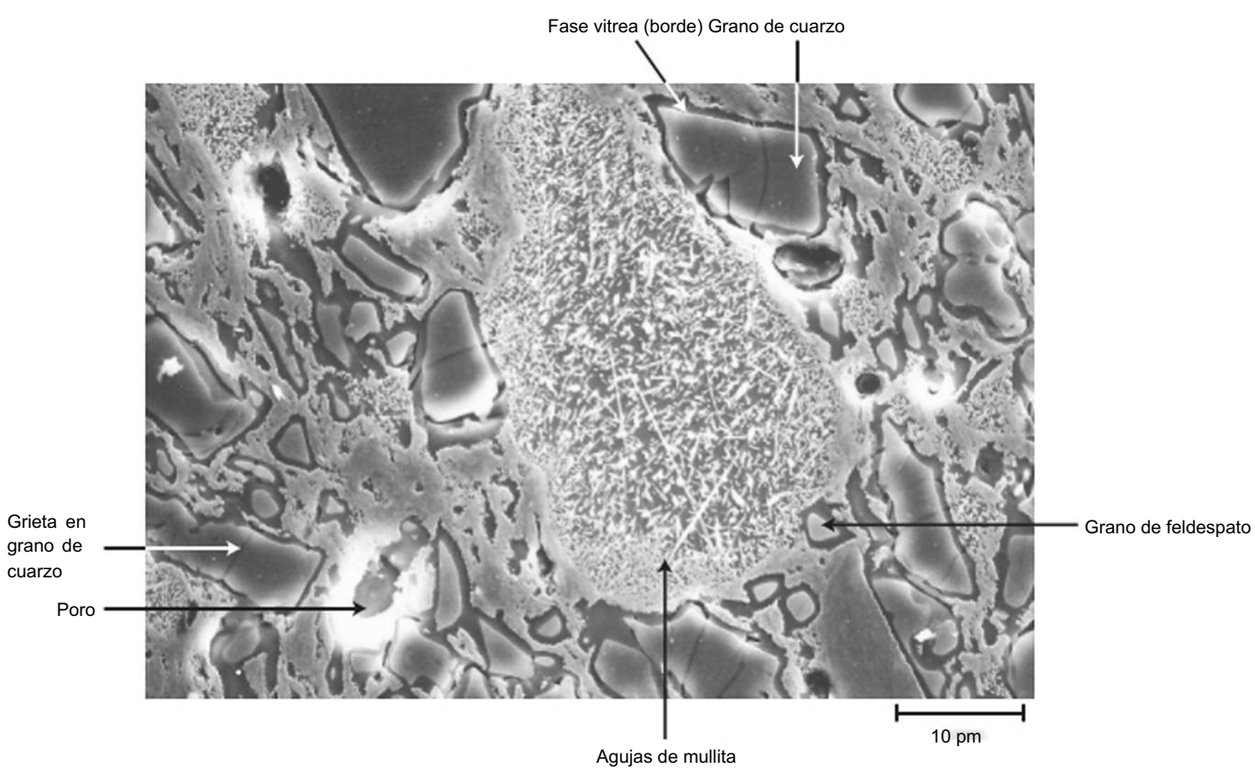



Figura 17.31 Micrografía electrónica de barrido de una muestra de porcelana cocida (ataque de 15 s, 5 °C, 10% HF) en la que se observan las siguientes características: granos de cuarzo (grandes partículas oscuras) rodeados de una solución vitrea oscura, regiones de feldespato parcialmente disuelto (pequeñas superficies sin textura), agujas de mullita y poros (agujeros oscuros rodeados de regiones claras). Se pueden apreciar grietas dentro de las partículas de cuarzo, formadas durante el enfriamiento como resultado de las tensiones de contracción entre la matriz vitrea y el cuarzo. ><1500. (Cortesía de H. G. Brinkies, Swinbume University of Technology, Hawthom Campus. Hawthom, Victoria, Australia).

Naturalmente, el grado de vitrificación determina las propiedades de las piezas cerámicas a temperatura ambiente. Así, la resistencia, la durabilidad y la densidad se incrementan a medida que aumenta el grado de vitrificación. La temperatura de cocción determina, hasta cierto punto, el grado de vitrificación, que aumenta a medida que la temperatura de cocción es mayor. Los ladrillos de construcción normalmente se cuecen a 900 °C y son relativamente porosos. Sin embargo, la cocción de porcelana vitrificada (porcelana china), que es ópticamente translúcida, tiene lugar a temperaturas mucho más altas. Durante la cocción se evita la vitrificación completa, ya que el cuerpo se haría demasiado blando y colapsaría.

*Autoevaluación 17.6* Explicar por que una arcilla, una vez cocida a temperatura elevada. pierde su hidroplasticidad.

(Respuesta en www.rcvertc.com/microsites/callistcr2e).

## 17.10 COMPACTACIÓN DE POLVOS

Se han comentado diversas técnicas de conformación de materiales cerámicos, tanto de fabricación de vidrio como de productos de arcilla. Otro método importante y comúnmente utilizado es el de compactación de polvos. El proceso de *compactación de polvos* cerámicos es análogo al de pulvimetalurgia y se utiliza para fabricar tanto composiciones arcillosas como no arcillosas, incluidas las cerámicas electrónicas y magnéticas, así como algunos ladrillos refractarios. Básicamente consiste en que una masa en polvo, que normalmente contiene una pequeña cantidad de agua o algún otro aglutinante, se compacta por presión hasta la forma deseada. El uso de partículas gruesas y finas, mezcladas en las proporciones adecuadas, permite que el grado de compactación se maximice y que la fracción de espacio vacío se reduzca al mínimo, sin que se produzca ninguna deformación plástica de las partículas durante la compactación (como ocurre con los polvos metálicos). Una función del aglutinante es lubricar las partículas de polvo mientras se mueven una sobre otra en el proceso de compactación.

Hay tres procedimientos fundamentales de compactación de polvos: uniaxial, isostática (o hidrostática) y compactación en caliente. En la compactación uniaxial, el polvo se compacta en una matriz metálica mediante la presión que se aplica en una sola dirección. La pieza conformada adquiere la forma de la matriz y de las superficies a través de las cuales se aplica la presión. Este método se limita a formas relativamente simples, pero las velocidades de producción son altas y el proceso es económico. Las etapas comprendidas en esta técnica se ilustran en la Figura 17.32.

En la compactación isostática, el material en polvo está contenido en un envoltorio de caucho y la presión se aplica isostáticamente mediante un fluido, de modo que tiene la misma magnitud en todas las direcciones. Se pueden producir piezas de formas más complejas que con la compactación uniaxial, aunque la técnica isostática es más lenta y más cara que la uniaxial.

Para ambos procedimientos, uniaxial e isostático, se requiere una operación de cocción después de la operación de compactación. Durante la cocción la pieza se encoge y experimenta una reducción de porosidad y una mejora en la integridad mecánica. Estos cambios se producen por la coalescenda de las partículas de polvo en una masa más densa, en un proceso denominado sinterización. El mecanismo de la sinterización se ilustra esquemáticamente en la Figura 17.33. Después de la compactación, muchas de las partículas de polvo se tocan (Figura 17.33«) y durante la etapa inicial de la sinterización se forman cuellos a lo largo de las regiones de contacto entre partículas vecinas. Además, se forma un límite

sinterización

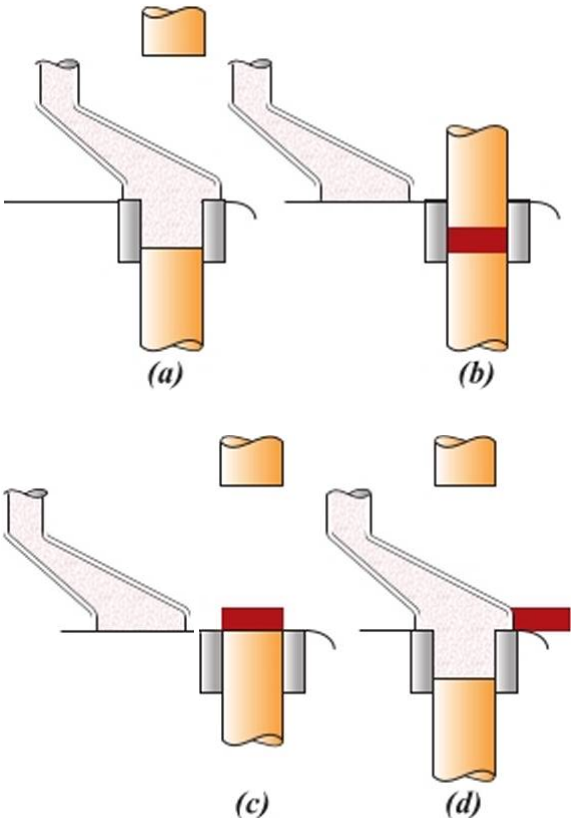



Figura 17.32 Representación esquemática de las etapas de la compactación uniaxial de polvos, *(a)* La cavidad de la matriz se llena de polvos, *(b)* Los polvos se compactan por presión aplicada en la parte superior de la matriz. (<?) La pieza compactada es expulsada por la acción del punzón inferior. (</) El alimentador empuja la pieza compactada y el proceso se repite. (De W. D. Kingery, *Ceramic Fabrication Processes,* p 66. © 1958 *Massachusetts Institute of Technology.* Reproducción autorizada por The MIT Press).

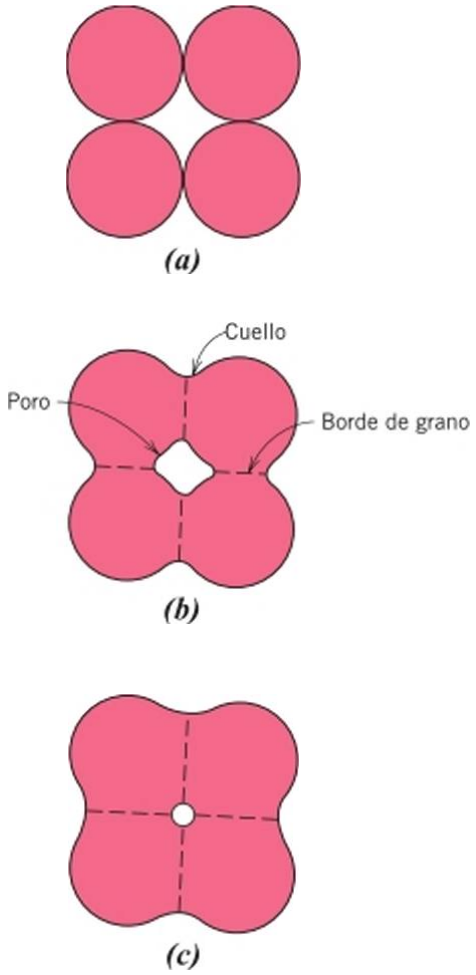



Figura 17.33 Cambios microcstructuralcs que ocurren durante la sinterización de un polvo compactado, *(a)* Partículas de polvo después de la compactación. (/>) Coalesccncia de partículas y formación de poros al inicio de la sinterización. (c) A medida que avanza el proceso de sinterización, los poros cambian de tamaño y de forma.

de grano dentro de cada cuello y todos los intersticios entre las partículas se convierten en poros (Figura 17.336). A medida que progresa la sinterización, los poros se hacen más pequeños y más esféricos (Figura 17.33c). En la Figura 17.34 se muestra una micrografía electrónica de barrido de una muestra de alúmina sinterizada. La fuerza motriz para la sinterización es la reducción del área total de las superficies de las partículas. Las energías superficiales son de mayor magnitud que las energías de límite de grano. La sinterización se lleva a cabo por debajo de la temperatura de fusión, de manera que normalmente no hay fase líquida. El transporte de masa necesario para efectuar los cambios mostrados en la Figura 17.33 se produce por difusión atómica desde las partículas hacia las regiones del cuello.

En la compactación en caliente, en la que el agregado de polvos se compacta a una temperatura elevada, se realiza el prensado y el tratamiento térmico simultáneamente. El procedimiento se utiliza para materiales que no forman una fase líquida, excepto a temperaturas muy altas e impracticables, y también cuando se quieren conseguir densidades elevadas sin crecimiento de grano apreciable. Esta técnica de fabricación es cara y tiene algunas limitaciones. Es costosa en términos de tiempo, porque tanto los moldes como las matrices deben calentarse y enfriarse durante cada ciclo. Además, la fabricación del molde suele ser compleja y, normalmente, tiene un tiempo de vida corto.

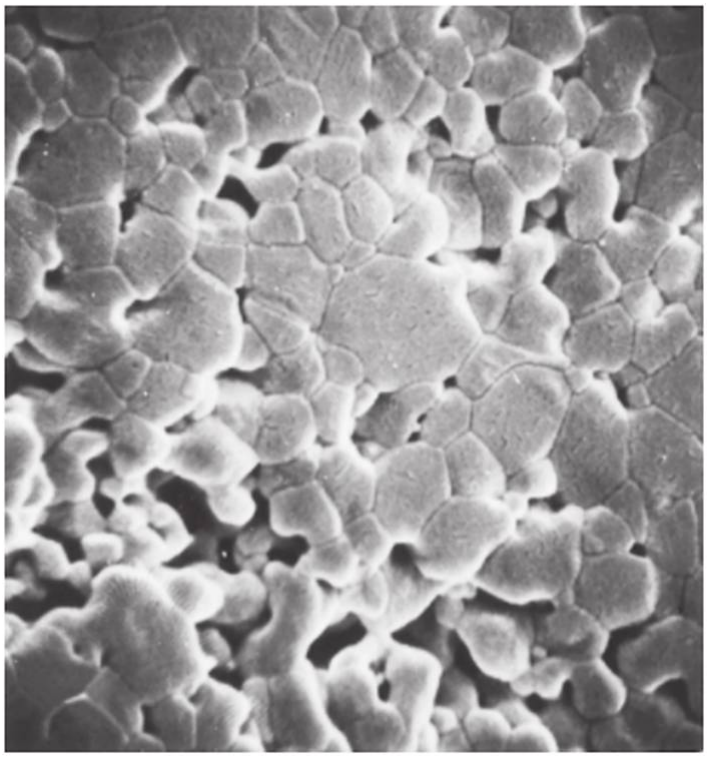


Figura 13.34 Fotomicrografía de microscopía electrónica de barrido de una muestra de polvo de óxido de aluminio compactado y sinterizado a 1700 °C durante 6 min. *5000. (De W. D. Kinger}', H. K. Bowen y D. R. Uhlmann, /«-*traduction to Ceramics,* 2ª edición, p. 483. Copyright © 1976 por John Wiley&Sons, New York. Reproducción autorizada por John Wiley&Sons, Inc.).

I---------- 1
2 jim

## 17.11 MOLDEO EN CINTA

El moldeo en cinta es una importante técnica de fabricación de cerámica. Como su nombre indica, en esta técnica se obtienen cintas delgadas y flexibles mediante un proceso de moldeo. Estas cintas se preparan a partir de una dispersión que en muchos aspectos es similar a la empleada en el moldeo en barbotina (Sección 17.9). Consisten en una suspensión de particulas de cerámica en un líquido orgánico que también contiene aglutinantes y plastiflcantes que se añaden para proporcionar resistencia y flexibilidad a la cinta moldeada. El aire o las burbujas de vapor de disolvente atrapados se pueden eliminar por desgasificación al vacío, para evitar que actúen como centros de iniciación de grietas en la pieza terminada. Para formar la cinta real, la dispersión se vierte sobre una superficie plana (de acero, vidrio, polímero o papel) y mediante una cuchilla raspadora o rasqueta *(doctor blade)* se extiende en forma de una cinta delgada de espesor uniforme, como se muestra esquemáticamente en la Figura 17.35. En el proceso de secado, los componentes volátiles de la dispersión se eliminan por evaporación y el producto verde resultante es una cinta flexible que se puede cortar o perforar previamente a una operación de cocción. Los espesores de cinta normalmente oscilan entre 0,1 y 2 mm. El moldeo de cinta es ampliamente utilizado en la producción de sustratos cerámicos para circuitos integrados y para condensadores de múltiples capas.

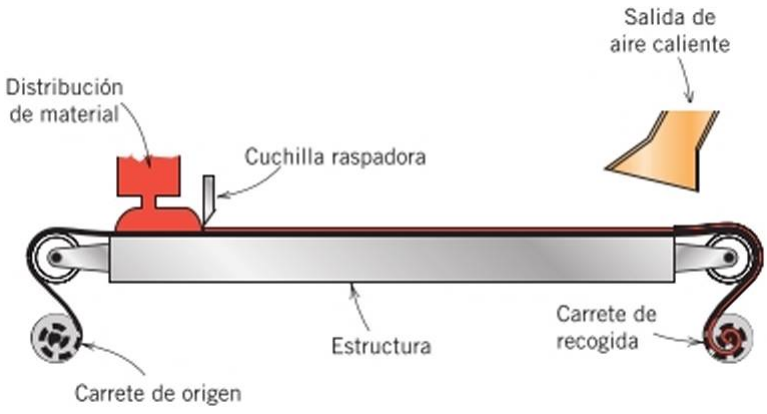



Figura 17.35 Diagrama esquemático del proceso de moldeo en cinta utilizando una cuchilla raspadora o rasqueta ("doctor blade"). (D. W. Richerson, *Modern Ceramic Engineering,* 2ª edición, Marcel Dekker, Inc., New York, 1992. Reproducción de *Modern Ceramic Engineering,* 2ª edición, p. 472, por cortesía de Marcel Dekker, Inc.).

El fraguado de cemento también se considera un proceso de fabricación de material cerámico (Figura 17.22). En este caso, el cemento, cuando se mezcla con agua, forma una pasta que, después de haber sido conformada en la forma deseada, endurece posteriormente como resultado de reacciones químicas complejas. Los cementos y el proceso de fraguado se comentan brevemente en la Sección 14.15.

# Síntesis y procesado de polímeros

Las grandes macromoléculas de los materiales poliméricos utilizados comercialmente se sintetizan a partir de sustancias que tienen moléculas más pequeñas, en un proceso denominado polimerización. Además, las propiedades de un polímero pueden ser modificadas y mejoradas con aditivos. Por último, el componente final adopta la forma deseada durante una operación de conformado. En esta sección se comentan los procesos de polimerización y los diversos tipos de aditivos, así como los procedimientos específicos de conformado de polímeros.

## 17.12 POLIMERIZACIÓN

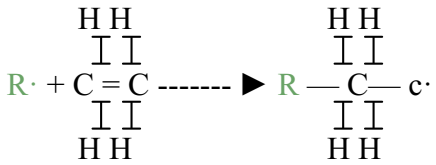
La síntesis de estas moléculas grandes (polímeros) se denomina *polimerización* y es simplemente el proceso por el cual los monómeros se unen entre sí para generar cadenas largas compuestas por unidades repetitivas. La mayor parte de las materias primas necesarias para sintetizar los polímeros son derivados de carbón, gas natural y petróleo. Las reacciones de polimerización por las que se producen polímeros pueden ser de dos tipos -de adición y de condensación- según el mecanismo de reacción, como se comenta a continuación.

### Polimerización por adición

polimerización por adición

La polimerización por adición (a veces llamada *polimerización por reacción en cadena)* es un proceso por el cual reaccionan monómeros bifuncionales que se van uniendo uno a uno, a modo de cadena, para formar una macromolécula lineal. La composición de la molécula del polímero resultante es un múltiplo exacto de la del monómero reactivo inicial.

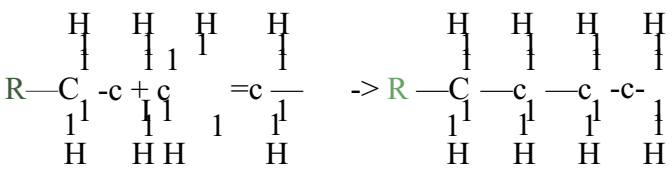
En la polimerización por adición se distinguen tres etapas: iniciación, propagación y terminación. Durante la etapa de iniciación se forman centros activos, capaces de propagar, mediante una reacción entre una especie que actúa como iniciador (o catalizador) y el monómero unidad. Este proceso ya se ha mostrado para el polietileno en la Ecuación 5.1, y se repite como sigue:



(17.1)

donde R representa el iniciador activo y · es un electrón desapareado.

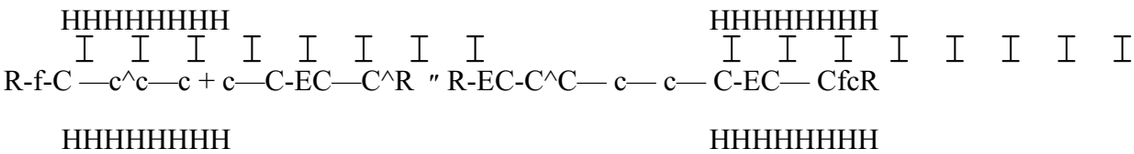
La propagación implica el crecimiento lineal de la cadena de polímero mediante la adición secucncial de unidades de monómero a esta creciente molécula de cadena activa. Esto puede representarse, de nuevo para el polietileno, como sigue:



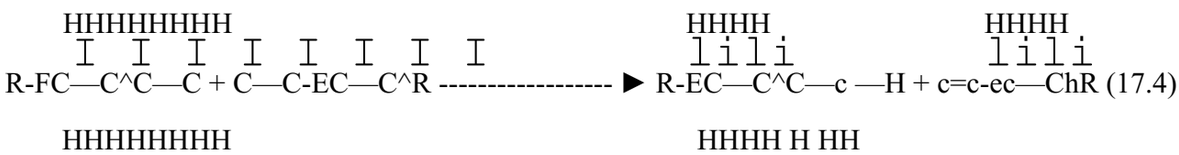
(17.2)

El creciiniento de la cadena es relativamente rápido. El tiempo necesario para hacer crecer una molécula de. por ejemplo, 1000 unidades repetitivas es del orden de 1 $O^{2-}$ a $10^{3}$ s.

La propagación puede terminar por varios caminos. En primer lugar, los extremos activos de dos cadenas de propagación pueden unirse entre sí para formar una molécula no reactiva, de acuerdo con la siguiente reacción:[4]



Otra posibilidad consiste en que dos moléculas en crecimiento reaccionen entre ellas para formar dos "cadenas muertas", según,[5]



de este modo termina el crecimiento de cada cadena.

Las velocidades relativas de iniciación, propagación y terminación determinan el peso molecular. Normalmente estos parámetros se controlan para asegurar la producción de un polímero con un grado de polimerización determinado.

La polimerización por adición se utiliza en la síntesis de polietilcno, polipropileno, pol!(cloruro de vinilo) y poliestireno, así como en la de numerosos copolímeros.

*Autoevaluación 17.7* Indicar si el peso molecular de un polímero que se sintetiza por adición es relativamente alto, o medio, o relativamente bajo, para las siguientes situaciones:

(a) Iniciación rápida, propagación lenta y terminación rápida
(b) Iniciación lenta, propagación rápida y terminación lenta.
(c) Iniciación rápida, propagación rápida y terminación lenta
(d) Iniciación lenta, propagación lenta y terminación rápida

(Respuesta en www.reverte.com micrositcs/cal 1 istci2-c).

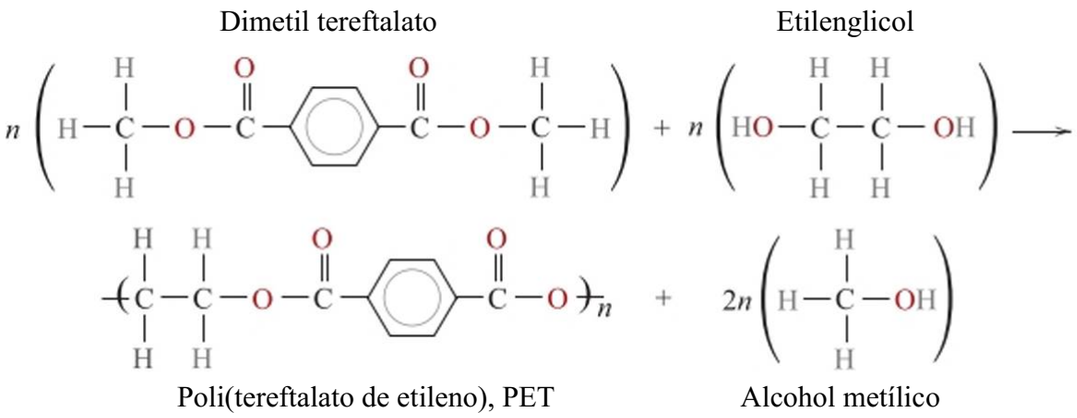
## Polimerización por condensación

polimerización por condensación

La polimerización por condensación (o *reacción por etapas)* es la formación de polímeros como resultado de reacciones químicas intermoleculares que normalmente implican a más de una especie monomérica. Generalmente se origina un subproducto de bajo peso molecular, tal como agua, que se elimina (o condensa). Las sustancias reaccionantes tienen fórmulas químicas diferentes de la unidad repetitiva y la reacción intermolecular se produce cada vez que se forma una unidad repetitiva. Por ejemplo, en la formación de poliéster

[4]Este tipo de terminación de la reacción se denomina *combinación.*
'Este tipo de terminación de la reacción se denomina *desproporción.*

(tereftalato de etileno) (PET) a partir de la reacción entre tereftalato de dimetilo (dimetil tereftalato) y etilenglicol, para formar una molécula de PET lineal con alcohol de metilo como subproducto; la reacción intermolecular es la siguiente:

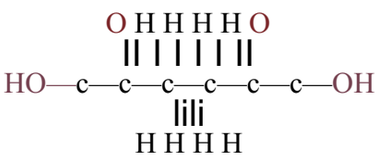



(17.5)

Este proceso por etapas se repite sucesivamente, produciendo una molécula lineal. El tiempo de reacción para la polimerización por condensación es generalmente mayor que para la polimerización por adición.

En la reacción de condensación anterior, tanto el etilenglicol como el tereftalato de dimetilo son bifuncionales. Sin embargo, en las reacciones de condensación se pueden incluir monómeros trifuncionales, o de funcionalidad superior, capaces de formar polímeros entrecruzados y retieulados. Los polímeros tcrmocstablcs de poliéster y de fcnol-formaldehído, los nylons y los policarbonatos se producen mediante polimerización por condensación. Algunos polímeros, como el nylon, pueden polimerizar por cualquiera de las dos técnicas.

*Autoevaluación 17.8* El nylon 6,6 se puede obtener mediante polimerización por condensación, por reacción entre hexametilen diamina [$NH_2$-$(CH_2)_6$-$NH_2$] y ácido adípico con formación de agua como subproducto. Escribir esta reacción en la forma utilizada en la ecuación 17.5. *Nota:* La estructura para el ácido adípico es



(Respuesta en www.reverte.com/microsites/callister2e).

## 17.13 ADITIVOS DE LOS POLÍMEROS

La mayoría de las propiedades de los polímeros descritos anteriormente en este capítulo son intrínsecas; es decir, son características esenciales del polímero específico. Algunas de estas propiedades se relacionan y se controlan por la estructura molecular. Así, muchas veces es preciso modificar las propiedades mecánicas, químicas y físicas en un grado mucho mayor de lo que sería posible por la simple alteración de esta estructura molecular fundamental. En estos casos se introducen intencional mente sustancias extrañas, denominadas *aditivos,* para mejorar o modificar muchas de estas propiedades y para aumentar la utilidad del polímero. Los aditivos típicos incluyen materiales de relleno, plastificantes, estabilizantes, colorantes y retardadores de llama.

## Rellenos

relleno

Los materiales de relleno, o cargas, se añaden a los polímeros para mejorar la resistencia a tracción, a compresión y al desgaste, así como para mejorar la dureza y las estabilidades térmica y dimensional, entre otras propiedades. Los materiales utilizados como relleno incluyen polvo de madera (serrín fino), polvo de sílice y arena, vidrio, arcilla, talco, piedra caliza c incluso algunos polímeros sintéticos. Los tamaños de partícula van desde 10 nm a dimensiones macroscópicas. Los polímeros que contienen cargas también se pueden clasificar como materiales compuestos, que se comentan en el Capítulo 16. A menudo, los materiales de relleno son materiales de bajo coste que reemplazan una parte de volumen de los polímeros más caros, reduciéndose el coste del producto final.

## Plastificantes

plastificante

La flexibilidad, ductilidad y tenacidad de los polímeros pueden mejorar con la ayuda de aditivos llamados plastificantes. Su presencia también reduce la dureza y la fragilidad.

Los plastificantes son generalmente líquidos con bajas presiones de vapor y de bajo peso molecular. Las diminutas moléculas de plastificante ocupan posiciones entre las grandes cadenas de polímeros, aumentando la distancia efectiva entre cadenas y reduciendo la intensidad de los enlaces secundarios intermoleculares. Los plastificantes se utilizan generalmente en polímeros que son intrínsecamente frágiles a temperatura ambiente, tales como poli(cloruro de vinilo) y algunos de los copolímeros de acetato. El plastificante reduce la temperatura de transición vitrea, por lo que en condiciones ambientales esos polímeros tratados pueden ser utilizados en aplicaciones que requieren un grado de flexibilidad y de ductilidad notable. Estas aplicaciones incluyen láminas delgadas o películas, tubos, impermeables y cortinas.

### *Autoevaluación 17.9*

(a) ¿Por qué debe ser relativamente baja la presión de vapor de un plastificante?
(b) ¿Cómo se verá afectada la cristalinidad de un polímero por la adición de un plastificante? ¿Por qué?
(c) ¿Cómo afecta la adición de un plastificante a la resistencia a tracción de un polímero? ¿Por qué?

(Respuesta en www.reverte.com microsites/callister2e).

## Estabilizantes

estabilizante

Algunos de los materiales poliméricos, en condiciones ambientales normales, presentan un rápido deterioro, generalmente en términos de integridad mecánica. Los aditivos que contrarrestan los procesos degenerativos se denominan estabilizantes.

Una forma común de deterioro resulta de la exposición a la luz, especialmente a la ultravioleta (UV). La radiación ultravioleta interactúa y provoca la ruptura de algunos de los enlaces covalentes a lo largo de las cadenas moleculares del polímero, lo que también puede dar lugar a nuevas reticulaciones. Hay dos métodos principales para la estabilización UV de los polímeros. El primero consiste en añadir al material un absorbente UV, a menudo como una fina capa en la superficie, que actúa como un protector solar y bloquea la radiación UV antes de que pueda penetrar y dañar el polímero. El segundo método consiste en añadir materiales que reaccionan con los enlaces rotos por la radiación UV antes de que puedan participar en otras reacciones que provoquen daños adicionales al polímero.

Otro tipo importante de deterioro es la oxidación (Sección 18.12), que es consecuencia de la interacción química entre el oxígeno, tanto en forma diatómica ($O_2$) como de ozono ($O_3$), y las moléculas de polímero. Los estabilizadores que protegen contra la oxidación consumen el oxígeno antes de que alcance el polímero y previenen reacciones de oxidación que dañarían aún más el material.

### Colorantes

colorante

Los colorantes proporcionan un color específico a un polímero; se pueden añadir en forma de colorantes o pigmentos. Las moléculas de un colorante se disuelven en el polímero, mientras que los pigmentos son materiales de relleno que no se disuelven, sino que permanecen como una fase separada y, normalmente, tienen un tamaño de panícula pequeño y un índice de refracción próximo al de la matriz del polímero. Algunos pueden proporcionar opacidad, además de color, a los polímeros.

### Retardantes de llama

La inflamabilidad de los materiales poliméricos es una preocupación importante, especialmente en tanto que se utilizan para la fabricación de textiles y juguetes para niños. La mayoría de los polímeros son inflamables, salvo algunas excepciones que incluyen aquellos que contienen elevadas concentraciones de cloro y/o flúor, tales como poli(cloruro de vinilo) (PVC) y poliletrafluoroctilcno (PTFE). La resistencia a la inflamabilidad del resto

retardantes de llama

de los polímeros combustibles se puede mejorar mediante aditivos retardantes de llama, que funcionan interfiriendo con el proceso de combustión a través la fase gaseosa o bien iniciando una reacción de combustión diferente que genera menos calor, reduciendo de este modo la temperatura, lo que provoca una disminución o cese del fuego.

## 17.14 TÉCNICAS DE CONFORMADO DE PLÁSTICOS

En la conformación de materiales poliméricos se emplea una gran variedad de técnicas diferentes. El método utilizado para un polímero específico depende de diversos factores: (1) de si el material es tcrmoplástico o tcrmocstablc; (2) si es tcrmoplástico, de la temperatura de ablandamiento; (3) de la estabilidad atmosférica del material a conformar; y (4) de la geometría y el tamaño del producto terminado. Existen numerosas similitudes entre algunas de estas técnicas y las utilizadas para el conformado de metales y cerámicas.

El conformado de materiales poliméricos normalmente se produce a temperaturas elevadas y, a menudo, por aplicación de presión. Los tcrmoplásticos amorfos se conforman por encima de su temperatura de transición vitrea, y los scmicristalinos, por encima de su temperatura de fusión. La presión aplicada debe mantenerse a medida que la pieza se enfría por debajo de T″, de modo que el componente elaborado consene su forma. Un importante beneficio económico del uso de tcrmoplásticos es que pueden ser reciclados; las piezas termoplásticas inservibles pueden volver a fundirse y el material puede ser conformado de nuevo.

La conformación de polímeros termoestables generalmente se realiza en dos etapas. En la primera se prepara un polímero lineal *(prepolímero)* en fase líquida y de bajo peso molecular. En la segunda etapa este material se convierte en el producto final, rígido, normalmente en un molde que tiene una forma prediseñada. Esta segunda etapa, denominada *curado,* se puede producir durante el calentamiento o por la adición de catalizadores y, a menudo, bajo presión. Durante el curado se producen cambios químicos y estructurales a nivel molecular, formándose estructuras entrecruzadas y reticuladas. Después del curado, los componentes de polímero termoestable se pueden retirar del molde mientras están todavía calientes, porque son dimensionalmente estables. Los termoestables son difíciles de reciclar, no se funden, son utilizablcs a temperaturas más altas que los tcrmoplásticos y son químicamente más inertes,

moldeo

El moldeo es el método más común para el conformado de polímeros plásticos. Las diversas técnicas de moldeo utilizadas incluyen: compresión, transferencia, soplado, inyección y extrusión. En cada una de estas técnicas, un plástico finamente granulado, a temperatura y presión elevadas, se hace fluir dentro del molde, hasta llenarlo, y se le obliga a adoptar la forma de la cavidad del molde.

### Moldeo por compresión y por transferencia

En el moldeo por compresión, una cantidad determinada de mezcla de polímeros y aditivos se coloca entre las piezas superior c inferior del molde, como se ilustra en la Figura 17.36. Se calientan ambas piezas del molde, aunque sólo una se desplaza. El molde se cierra y el calor y la presión aplicados provocan que el material plástico se convierta en viscoso y

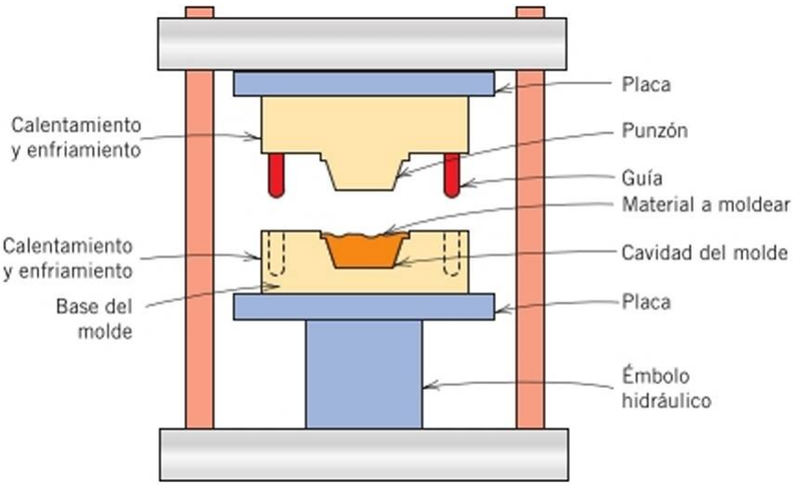



Figura 17.36 Representación esquemática de un aparato de moldeo por compresión. (De F. W. Billmeyer, Jr., *Textbook of Polymer Science,* 3ª edición. Copyright © 1984 por John Wiley&Sons, New York. Reproducción autorizada por John Wiley&Sons, Inc.).

fluya, para ajustarse a la forma del molde. Antes del moldeo, las materias primas se pueden mezclar y prensar en frío en forma de disco, que se llama *preforma.* El precalentamiento de la preforma reduce el tiempo de proceso y requiere menor presión de moldeo, alargando la vida de los moldes y produciendo acabados más uniformes en las piezas. Esta técnica de moldeo se utiliza para conformar polímeros tanto termoplásticos como termoestables; sin embargo, el moldeo de los termoplásticos es más lento y caro que las técnicas más habituales de extrusión o de moldeo por inyección que se comentan a continuación.

En el moldeo por transferencia, que es una variación del moldeo por compresión, los ingredientes sólidos se funden en una cámara de transferencia calentada. Después el polímero fundido se inyecta dentro del molde y, al aplicar presión, se distribuye uniformemente sobre todas las superficies. Este proceso se utiliza para conformar polímeros termoestables y para obtener piezas de geometría compleja.

## Moldeo por inyección

El moldeo por inyección de los polímeros, análogo al moldeo en coquilla de los metales, es una técnica muy utilizada para conformar materiales termoplásticos. Una sección transversal esquemática de un equipo utilizado se muestra en la Figura 17.37. Una cantidad adecuada de material granulado pasa desde la tolva de alimentación a un cilindro por el movimiento de un émbolo. Esta carga se arrastra hacia el interior de una cámara de calentamiento, donde se distribuye alrededor de un esparcidor a fin de hacer un mejor contacto con la pared caliente. Como resultado, el material termoplástico se funde para formar un fluido viscoso. A continuación, el plástico fundido se impulsa a través de una boquilla, de nuevo por el movimiento del émbolo, hacia la cavidad del molde cenado; la presión se mantiene hasta que la masa ha solidificado. Por último, se abre el molde, se retira la pieza, se cierra el molde y todo el ciclo se repite. Probablemente la característica más destacada de esta técnica es la velocidad a la que se pueden producir piezas. Para los termoplásticos, la solidificación de la carga inyectada es casi inmediata y, por tanto, los tiempos de ciclo para este proceso son cortos (normalmente del orden de 10 a 30 s). Los polímeros termoestables también pueden moldearse por inyección. de modo que el curado tiene lugar mientras el material está bajo presión en el molde

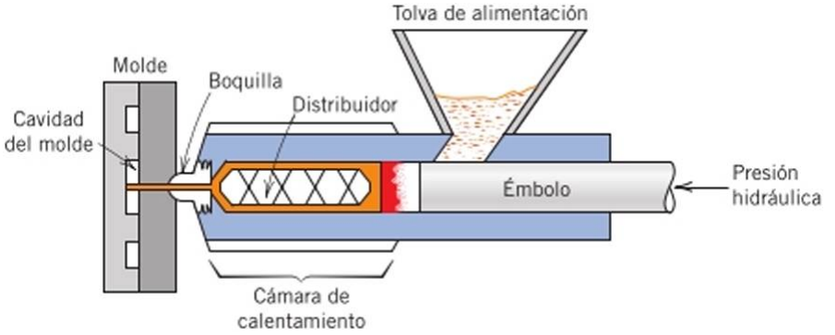



Figura 17.37 Representación esquemática de un equipo de moldeo por inyección. (Adaptación de F. W. Billmeyer, Jr., *Textbook of Polymer Science,* 2 ª edición. Copyright © 1971 por John Wiley&Sons, New York. Reproducción autorizada por John Wiley&Sons. Inc.).

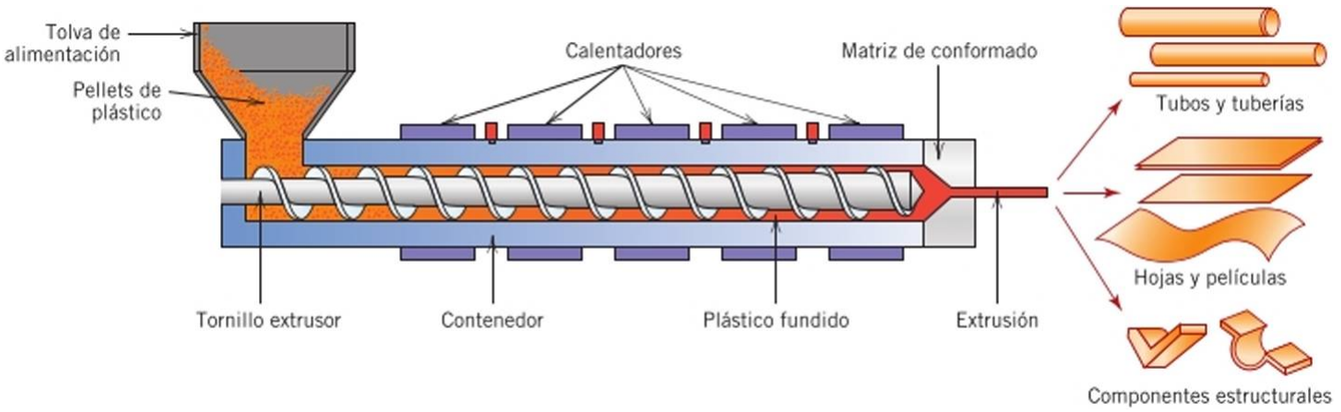



Figura 17.38 Representación esquemática de un equipo de extrusión. (Reproducción autorizada por *Encyclopcedia Britannica,* © 1997 de Encyclopasdia Britannica, Ine.).

caliente y, por este motivo, la duración de los ciclos es mayor que en el caso de los tcrmoplásticos. Este proceso se denomina a veces *moldeo por reacción-inyección* (RIM) y es utilizado habitualmente para materiales tales como poliurctano.

### Extrusión

El proceso de extrusión es simplemente el moldeo por inyección de un material termoplástico viscoso mediante una matriz abierta, similar a la extrusión de metales (Figura 17.2c). Un tornillo mecánico impulsa el material granulado a través de una cámara, donde, sucesivamente, se compacta, se funde y se transforma en una carga continua de fluido viscoso (Figura 17.38). La extrusión se lleva a cabo cuando esta masa fundida es forzada a través del orificio de la matriz. La solidificación del material extruido se produce por enfriamiento mediante chorro de aire, agua pulverizada o un baño. Esta técnica está especialmente adaptada para conformar perfiles con secciones transversales constantes, como varillas, tubos, canales de mangueras, hojas y filamentos.

### Moldeo por soplado

El proceso de moldeo por soplado para la elaboración de recipientes de plástico es similar al utilizado para el soplado de botellas de vidrio, tal como se representa en la Figura 17.25. En primer lugar, se elabora por extrusión una *preforma* (“parison”), que es un trozo del polímero en forma de tubo. Mientras aún está en un estado semifundido, la preforma se coloca entre las dos piezas del molde, que tiene la configuración del recipiente deseado. La pieza hueca final se forma por soplado de aire o vapor a presión en la preforma, obligando a las paredes del tubo a ajustarse a los contornos del molde. La temperatura y la viscosidad de la preforma se deben controlar cuidadosamente.

### Moldeo

Tal como sucede con los metales, los materiales poliméricos se pueden conformar por moldeo, vertiendo el material plástico fundido en un molde y dejándolo solidificar. Tanto los plásticos tcrmoplásticos como los tcrmocstables se pueden elaborar por moldeo. En los termoplástieos, la solidificación se produce al enfriar desde el estado fundido, aunque en los plásticos termoestables el endurecimiento es consecuencia de la polimerización real o del proceso de curado que se lleva a cabo normalmente a temperatura elevada.

## 17.15 FABRICACIÓN DE ELASTÓMEROS

Las técnicas utilizadas en la elaboración real de piezas de goma son esencialmente las mismas que las comentadas para plásticos, tal como se ha descrito anteriormente (moldeo por compresión, extrusión, etc.). Además, la mayoría de los materiales de caucho se vulcanizan (Sección 15.9), y algunos son reforzados con negro de carbono (Sección 16.2).

*Autoevaluación 17.10* Si una pieza de caucho tiene que estar vulcanizada en su forma final, ¿se debe realizar la vulcanización antes o después de la operación de conformado? ¿Por qué? *Sugerencia:* Consultar la Sección 15.9.

(Respuesta en www.reverte.com/microsites/callister2e).

## 17.16 FABRICACIÓN DE FIBRAS Y PELÍCULAS

### Fibras

hilatura

El proceso por el cual se forman fibras a partir de polímero se denomina hilatura. La mayoría de las fibras se hilan desde el estado fundido mediante un proceso denominado *hilatura por fusión.* El material a hilar se calienta primero hasta que se forma un fluido relativamente viscoso. A continuación, se bombea a través de una placa llamada *hilera,* que contiene gran número de pequeños orificios, generalmente circulares. A medida que el material fundido pasa a través de cada uno de estos orificios, se forma una sola fibra, que solidifica rápidamente por enfriamiento con un chorro de aire o en un baño de agua.

La cristalinidad de una fibra depende de su velocidad de enfriamiento durante la hilatura. La resistencia de las fibras puede mejorarse mediante un proceso de acabado denominado *trefilado* o estirado, como se discute en la Sección 15.8. Una vez más, el estirado es simplemente el alargamiento mecánico permanente de la fibra en la dirección de su eje. Durante este proceso, las cadenas moleculares se orientan en la dirección del trefilado (Figura 15.1 3<-/), de manera que aumenta la resistencia a tracción, el módulo de elasticidad y la tenacidad. La sección transversal de las fibras estiradas e hiladas por fusión es casi circular y las propiedades son uniformes en toda la sección transversal.

Otras dos técnicas que implican la producción de fibras a partir de polímero fluido son la *hilatura en seco* y la *hilatura en húmedo.* En la hilatura en seco, el polímero se diluye en un disolvente volátil. La solución de polímero-disolvente se bombea a través de una hilera hasta una zona caliente, en la que solidifican las fibras por evaporación del disolvente. En la hilatura en húmedo, las fibras se forman haciendo pasar una disolución de polímero-disolvente a través de una tobera de hilar, directamente a un segundo disolvente, que precipita la fibra del polímero de la disolución. En ambas técnicas, primero se forma la piel en la superficie de la fibra y, posteriormente, se produce una ligera contracción de tal manera que la fibra se encoge (como una uva pasa), lo que conduce a un perfil de sección transversal irregular, que hace que la fibra sea más rígida (aumenta el módulo de elasticidad).

### Película (film)

Muchas películas (films) se conforman simplemente por extrusión a través de una ranura delgada de una matriz; seguidamente se suelen laminar o estirar a fin de reducir el espesor y aumentar la resistencia. Un proceso alternativo consiste en elaborar, por extrusión, un tubo continuo a través de una matriz anular; luego, manteniendo un preciso control de la presión gaseosa dentro del tubo, el material se expande alrededor de esta burbuja de aire atrapada como un globo (Figura 17.39). Como resultado, el espesor de pared se reduce continuamente para producir una película cilindrica delgada que se puede cerrar al final para hacer bolsas o se puede cortar en planos para hacer películas. Este *proceso de estirado biaxial* produce películas que son resistentes en ambas direcciones de estiramiento. Algunas de películas se producen por *coextrusión,* es decir, como multicapas de más de un tipo de polímero que se extrusionan simultáneamente.

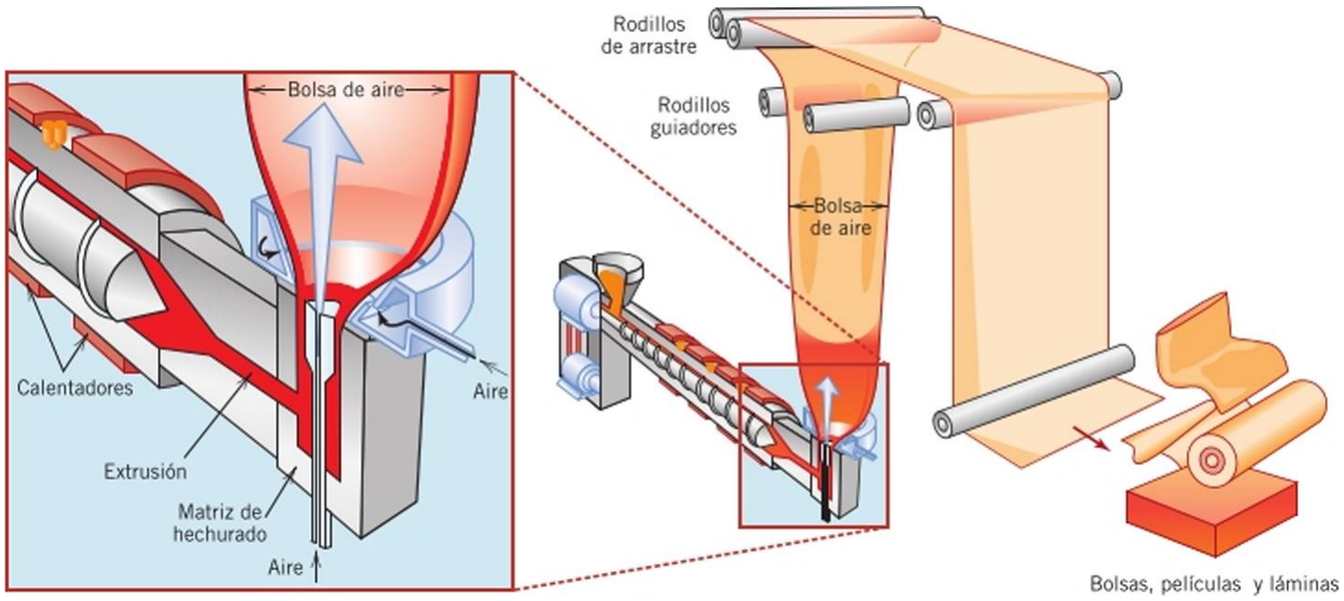



Figura 17.39 Representación esquemática del equipo utilizado para elaborar películas (film) de polímero. (Reproducción autorizada por *Encyclopcedia Britannica,* © 1997 de Encyclopaedia Britannica, Ine.).

## RESUMEN

**Hechurado**

- Las *operaciones de hechurado* son aquellas en que una pieza de metal se forma por deformación plástica.
- Cuando la deformación se lleva a cabo por encima de la temperatura de recristalización, se denomina *trabajo en caliente;* de lo contrario, es *trabajo en frio.*
- Forja, laminación, extrusión y trefilado se encuentran entre las técnicas más comunes de hechurado (Figura 17.2).

**Moldeo**

- Dependiendo de las propiedades y la forma de la pieza terminada, el moldeo puede ser el proceso de conformación más conveniente y económico.
- Las técnicas de moldeo más comunes son en arena, en coquilla, de precisión, a la cera/espuma perdida y en colada continua.

**Técnicas varias**

- La pulvimetalurgia implica la compactación de partículas de metal en polvo en la forma deseada, seguida de una densificación por tratamiento térmico. La P/M se utiliza principalmente para metales que tienen ductilidades bajas y/o altas temperaturas de fusión.
- La soldadura se utiliza para unir dos o más piezas; el cordón de soldadura se genera por la fusión de porciones de ambas piezas y, en algunos casos, de un material de relleno.

**Tratamientos de recocido**

- El *recocido* es la exposición de un material a una temperatura elevada durante un prolongado período de tiempo, seguido de enfriamiento, hasta temperatura ambiente, a una velocidad relativamente lenta.
- Durante el proceso de recocido, una pieza trabajada en frío se vuelve más blanda y más dúctil como consecuencia de la recristalización.
- Las tensiones residuales internas que se hayan introducido se eliminan durante el recocido de eliminación de tensiones.
- En las aleaciones férreas, la normalización se utiliza para afinar y mejorar la estructura de grano.

**Tratamientos térmicos de los aceros**

- En los aceros de alta resistencia, la mejor combinación de características mecánicas se logra al desarrollar una microestructura predominantemente martensítica en toda la sección transversal; ésta se convierte en martensita revenida durante un tratamiento térmico de revenido.

- La *templabilidad* es un parámetro utilizado para determinar la influencia de la composición sobre la susceptibilidad a la formación de una estructura predominantemente martensítica para algunos tratamientos térmicos específicos. El contenido en martensita se determina utilizando medidas de dureza.
- La determinación de la templabilidad se lleva a cabo mediante el ensayo normalizado Jominy (Figura 17.5), a partir del cual se generan curvas de templabilidad.
- La *curva de templabilidad* es la representación gráfica de la dureza frente a la distancia desde el extremo templado de la probeta del ensayo Jominy. La dureza disminuye con la distancia desde el extremo templado (Figura 17.6) debido a que la velocidad de enfriamiento disminuye con esta distancia, así como el contenido de martensita. Cada aleación de acero tiene su propia curva de templabilidad.
- El medio de temple también influye en la extensión de la martensita. Entre los medios de temple más comunes, el agua es el más eficiente, seguido de polímeros acuosos, aceite y aire, en esc orden. Aumentar el grado de agitación del medio también mejora la eficiencia del medio de temple.
- Las relaciones entre la velocidad de enfriamiento y el tamaño y geometría de la muestra, para un medio específico de temple, se suelen expresar en gráficos empíricos (Figuras 17.1 *la* y 17.11 ¿>). Estos gráficos pueden ser usados en conjunción con los datos de templabilidad para predecir perfiles de dureza transversales (Problema Resuelto 17.1).

Endurecimiento por precipitación

- Algunas aleaciones son susceptibles de presentar *endurecimiento por precipitación,* es decir, de mejorar su resistencia por la formación de partículas muy pequeñas de una segunda fase, o precipitados.
- El control de tamaño de partícula y, posteriormente, del aumento de la resistencia, se lleva a cabo mediante dos tratamientos térmicos:
  - En el primer tratamiento térmico, o *solución,* todos los átomos de soluto se disuelven para formar una sola fase de solución sólida; el enfriamiento rápido a una temperatura relativamente baja, conserva este estado.
  - Durante el segundo tratamiento térmico (a temperatura constante), o *precipitación,* se forman partículas de precipitado y crecen; la variación de la resistencia, de la dureza, de la ductilidad (y del tamaño de las partículas), dependen del tiempo de tratamiento térmico.
- La resistencia y la dureza aumentan con el tiempo hasta un valor máximo y luego disminuyen en la etapa de sobrccnvcjccimicnto o sobremaduración (Figura 17.17). Este proceso se acelera con el aumento de la temperatura (Figura 17.21 *a).*
- El fenómeno de reforzamiento se explica en términos de un aumento de la resistencia al movimiento de las dislocaciones o por las deformaciones reticulares que se establecen en las proximidades de estas partículas de precipitado, de rango microscópico.

Conformación y procesado de vidrios y vitrocerámicas

- Dado que los vidrios se forman a temperaturas elevadas, la relación entre la temperatura y la viscosidad es una consideración importante. Los valores de las temperaturas de fusión, de trabajo, de ablandamiento, de recocido y de deformación corresponden a valores específicos de viscosidad.
- Entre las técnicas de conformación de vidrio más comunes están el prensado, el soplado (Figura 17.25), el estirado (Figura 17.26) y la formación de fibras.
- Cuando se enfrían las piezas de vidrio, aparecen las tensiones térmicas internas que se generan a causa de diferencias en la velocidad de enfriamiento (y grados de contracción térmica) entre regiones del interior y de la superficie.
- Después de la conformación, los vidrios se pueden recocer y/o templar para mejorar sus características mecánicas.

Fabricación y procesado de productos de arcilla

- Los minerales de arcilla desempeñan dos funciones en la fabricación de pastas cerámicas:
  - Cuando se añade agua a la arcilla, se hace flexible y susceptible de ser conformada.
  - Los minerales de arcilla se funden en un tramo de temperaturas; por lo tanto, durante la cocción, se produce una pieza densa y resistente sin que funda completamente.

- En los productos de arcilla, las dos técnicas más comunes son el conformado hidroplástico y el moldeo por barbotina.
  - En el conformado hidroplástico se forma una masa flexible y plástica susceptible de ser conformada al forzarla a través de un orificio de una boquilla.
  - En el moldeo en barbotina (suspensión de arcilla y otros minerales en el agua) se vierte la mezcla fluida en un molde poroso. Como el agua es absorbida en el molde, se deposita una capa sólida en el interior de la pared del molde.
- Después del conformado, los elementos de arcilla primero se deben secar y luego cocer a temperatura elevada para reducir la porosidad y mejorar la resistencia.

**Compactación de polvos**

- Algunos componentes cerámicos están conformados por compactación de polvo (sea uniaxial, isostática o en caliente, que son las técnicas principales).
- La densificación de piezas compactadas se lleva a cabo por un mecanismo de sinterización (Figura 17.33) durante un proceso de cocción a alta temperatura.

**Moldeo en cinta**

- Con el moldeo en cinta, se forma una fina lámina de cerámica, de espesor uniforme, que se extiende sobre una superficie plana usando una cuchilla raspadora o rasqueta ("doctor blade") (Figura 17.35). Esta cinta es entonces objeto de las operaciones de secado y cocción.

**Polimerización**

- La síntesis de polímeros de alto peso molecular se consigue por procesos de polimerización de dos tipos: adición y condensación.
  - En la polimerización por adición, las unidades monoméricas están unidas entre sí en forma de cadena para formar una molécula lineal.
  - La polimerización por condensación implica reacciones químicas intermoleculares, paso a paso, que pueden generar más de una especie molecular.

**Aditivos de los polímeros**

- Las propiedades de los polímeros se pueden modificar mediante aditivos como cargas, plastificantes, estabilizantes, colorantes y retardadores de llama.
  - Las cargas se añaden, como materiales de relleno, para mejorar la resistencia a tracción, la resistencia a la abrasión, la dureza y/o las estabilidades térmica y dimensional de los polímeros.
  - La flexibilidad, la ductilidad y la tenacidad aumentan con la adición de plastificantes.
  - Los estabilizantes contrarrestan los procesos de deterioro debido a la exposición a la luz y a las especies gaseosas de la atmósfera.
  - Los colorantes se utilizan para proporcionar colores específicos a los polímeros.
  - La resistencia a la inflamabilidad de los polímeros se ve reforzada por la incorporación de retardantes de llama.

**Técnicas de conformado de plásticos**

- La fabricación de polímeros plásticos se logra, generalmente, mediante la conformación del material en estado fundido a una temperatura elevada, utilizando al menos una de las varias técnicas de moldeo: compresión (Figura 17.36), transferencia, inyección (Figura 17.37) y soplado. Extrusión (Figura 17.38) y colada también son posibles.

**Fabricación de películas y fibras**

- Algunas fibras se estiran a partir de una masa fundida o solución viscosa, después de lo cual se alargan durante una operación de estirado, que mejora la resistencia mecánica.
- Las películas se forman por extrusión y soplado (Figura 17.39) o por calandrado.

## Términos y conceptos importantes

Austcnización
Choque térmico
Colorante
Condiciones de ablandamiento (vidrio)
Condiciones de trabajo (vidrio)
Conformación hidroplástica
Eliminación de tensiones
Endurecimiento por precipitación
Ensayo Jominy
Esferoidización
Estabilizante
Extrusión
Forja
Hechurado en caliente
Hechurado en frío
Hilatura
Laminación

## Términos y conceptos importantes (Cont.)

Maduración artificial
Maduración natural
Moldeo (polímeros)
Moldeo en barbotina
Normalizado
Pieza verde
Plastificante
Polimerización por adición
Polimerización por condensación
Pulvimetalurgia
Punto de deformación (vidrio)
Punto de fusión (vidrio)
Punto de recocido (vidrio)
Recocido
Recocido de regeneración
Recocido total
Relleno
Retardante de llama
Sintcrización
Sobreenvejecimiento
Soldadura
Temperatura crítica inferior
Temperatura crítica superior
Temperatura de transición vitrea
Tcmplabilidad
Temple térmico
Tratamiento térmico de precipitación
Tratamiento térmico de solución
Trefilado
Vitrificación

## REFERENCIAS


*ASM Handbook,* Vol. 4, *Heat Treating,* ASM International, Materials Park, OH, 1991.

*ASM Handbook,* Vol. 6, *Welding, Brazing and Soldering,* ASM International, Materials Park, OH, 1993.

*ASM Handbook,* Vol. 14A: *Metalworking: Bulk Forming.* ASM International, Materials Park, OH, 2005.

*ASM Handbook.* Vol. 14B: *Metalworking: Sheet Forming.* ASM International, Materials Park, OH, 2006.

*ASM Handbook,* Vol. 15, *Casting,* ASM International, Materials Park. OH. 2008.

Billmeyer, F. W., Jr., *Textbook of Polymer Science,* 3rd edition, Wiley-Interscience, New York. 1984.

Dieter. G. E., *Mechanical Metallurgy',* 3rd edition, McGraw-Hill, New York. 1986. Chapters 15-21 provide an excellent discussion of various metal-forming techniques.

*Heat Treaters Guide: Standard Practices and Procedures for Irons and Steels,* 2nd edition, ASM International, Materials Park, OH, 1995.

Kalpakjian, S. y S. R. Schmid, *Manufacturing Processes for Engineering Materials,* 5th edition, Pearson Education. Upper Saddle River, NJ, 2008.

Krauss, G., *Steels: Processing, Structure, and Performance,* ASM International, Materials Park, OH, 2005.

McCrum. N. G., C. P. Buckley y C. B. Bucknail, *Principles of Polymer Engineering,* 2nd edition. Oxford University Press, Oxford, 1997.

Muccio, E. A.. *Plastic Part Technology',* ASM International. Materials Park, OH, 1991.

Muccio, E. A., *Plastics Processing Technology,* ASM International, Materials Park, OH, 1994.

Powell, P. C. y A. J. Housz, *Engineering with Polymers,* 2nd edition, CRC Press, Boca Raton, FL, 1998.

Reed, J. S., *Principles of Ceramic Processing,* 2nd edition, Wiley, New York, 1995.

Richerson, D. W., *Modern Ceramic Engineering,* 3rd edition, CRC Press, Boca Raton, FL, 2006.

Strong, A. B., *Plastics: Materials and Processing,* 3rd edition, Pearson Education, Upper Saddle River, NJ. 2006.


## CUESTIONES Y PROBLEMAS

### *Operaciones de hechurado*

**17.1** Citar ventajas e inconvenientes del hechurado en caliente y del hechurado en frío.

**17.2** **(a)** Citar las ventajas del conformado de metales por extrusión en oposición a la laminación, **(b)** Citar algunas desventajas.

### *Moldeo*

**17.3** Enumerar cuatro situaciones en las que el moldeo es la técnica preferida de conformación.

**17.4** Comparar las técnicas de moldeo en arena, en coquilla, de precisión, a la espuma perdida y en colada continua.

### *Técnicas de conformado diversas*

**17.5** Si se supone que, para los aceros, la velocidad media de enfriamiento en las proximidades de la zona afectada por el calor de una soldadura es de 108 °C/s, comparar las microestructuras y propiedades resultantes en la zona afectada térmicamente de un acero cutectoide 1080 y en la de un acero aleado 4340.

**17.6** Describir un problema que puede existir cuando una soldadura de acero se enfría muy rápidamente.

### *Procesos de recocido*

17.7 Describir los siguientes tratamientos térmicos para aceros y, en cada uno, indicar la microestructura final prevista: recocido total, normalización, temple y revenido.

**17.8** Citar tres fuentes de tensiones residuales internas en componentes metálicos. ¿,Cuáles son dos posibles consecuencias adversas de la existencia de estas tensiones?

**17.9** Indicar la temperatura mínima aproximada en la que es posible austenizar cada una de las siguicn-

tes aleaciones hierro-carbono durante un tratamiento térmico de normalizado: (a) 0.25% C en peso, (b) 0,75% C en peso y (c) 0,90% C en peso.

**17.10** Indicar a qué temperatura, aproximadamente, se ha de calentar cada uno de los siguientes aceros durante un tratamiento térmico de recocido total: (a) 0,20% C en peso, (b) 0,50% C en peso, (c) 0,80% C en peso y (d) 1,15% C en peso.

**17.11** ¿Cuál es la finalidad de un tratamiento térmico de esferoidización? ¿Con qué tipos de aleaciones se utiliza normalmente?

### *Tratamientos térmicos de aceros*

**17.12** Explicar brevemente la diferencia entre dureza y templabilidad.

**17.13** ¿Qué influencia tiene la presencia de elementos de aleación (distintos del carbono) en la forma de una cuna de templabilidad? Explicar brevemente este efecto.

**17.14** ¿Cómo influye una disminución del tamaño de grano de la austenita en la templabilidad de un acero? ¿Por qué?

**17.15** Nombrar dos propiedades térmicas de un medio líquido que influyan en su eficacia de enfriamiento.

**17.16** Dibujar perfiles radiales de dureza para las situaciones siguientes:

**(a)** Una muestra cilindrica de 45 mm de diámetro de acero 8640, templado en aceite moderadamente agitado.

**(b)** Una muestra cilindrica de 80 mm de diámetro de acero 5140, templado en aceite moderadamente agitado.

**(c)** Una muestra cilindrica de 60 mm de diámetro de acero 8620, templado en agua moderadamente agitada.

**(d)** Una muestra cilindrica de 75 mm de diámetro de acero 1040, templado en agua moderadamente agitada.

**17.17** Comparar la eficacia del temple en agua y en aceite, ambos medios con agitación moderada, y representarla gráficamente a partir de los perfiles radiales de dureza, en probetas de acero 8630 cilindricas, de 70 mm de diámetro.

### *Endurecimiento por precipitación*

**17.18** Comparar el endurecimiento del acero por precipitación (Sección 17.7) y por enfriamiento rápido y temple (Secciones 12.5, 12.6 y 12.8) respecto a los aspectos siguientes:

**(a)** El procedimiento del tratamiento térmico total.

**(b)** Las microestructuras que se desarrollan.

**(c)** La variación de las propiedades mecánicas durante las diversas etapas del tratamiento térmico.

**17.19** ¿Cuál es la principal diferencia entre los procesos de maduración natural y artificial?

### *Conformación y procesado de vidrios y vitrocerámicas*

**17.20** La sosa y la cal se añaden a la preparación de vidrio en forma de ceniza de sosa ($Na_2CO_3$) y piedra caliza ($CaCO_3$). Durante el calentamiento, estos dos ingredientes se descomponen, emitiendo dióxido de carbono ($CO_2$) y sosa o cal como productos resultantes, en cada caso. Calcular el peso de ceniza de sosa y de caliza que hay que añadir a 45,3 kg de cuarzo ($SiO_2$) para producir un vidrio cuya composición es 75% $SiO_2$ en peso, 20% $Na_2O$ en peso y 5% CaO en peso.

**17.21** ¿Cuál es la diferencia entre la temperatura de transición vitrea y la temperatura de fusión?

**17.22** Comparar las temperaturas a las cuales los vidrios de sosa-cal, de borosilicato, de 96% de sílice y de sílice fundida, pueden ser recocidos.

**17.23** Comparar los puntos de ablandamiento de los vidrios de 96% de sílice, de borosilicato y de sosa-cal.

**17.24** La viscosidad de un vidrio varía con la temperatura de acuerdo con la relación

$$t! = A \exp \quad ^{vis}$$

donde ($7_{vis}$ es la energía de activación para flujo viscoso, $A$ es una constante independiente de la temperatura y $R$ y $T$ son, respectivamente, la constante de los gases y la temperatura absoluta. Una gráfica de // frente a $\/T$debe ser casi lineal y con una pendiente igual a $Q\^JR$. A partir de los datos de la Figura 17.24, (a) hacer una gráfica de este tipo para el vidrio de borosilicato y (b) determinar la energía de activación a temperaturas entre 500 °C y 900 °C.

**17.25** Para muchos materiales viscosos, la viscosidad // puede ser definida en términos de la expresión siguiente

$$\pounds$$
$$^{\prime/} - dc/dt$$

donde $o$ y $dc/dt$ son, respectivamente, la tensión a tracción y la velocidad de deformación. Una probeta cilindrica de vidrio de sosa-cal, de 5 mm de diámetro y 100 mm de longitud, se somete a una fuerza de tracción de 1 N a lo largo de su eje. Si su deformación es menor de 1 mm después de una semana, determinar, utilizando la Figura 17.24, la temperatura máxima a la que se puede calentar la muestra.

**17.26** **(a)** Explicar por qué se introducen tensiones térmicas residuales en una pieza de vidrio cuando se enfría.

**(b)** ¿Se introducen tensiones térmicas al calentar? ¿Por qué sí o por qué no?

**17.27** Los vidrios de borosilicato y de sílice fundida son resistentes al choque térmico. ¿Por qué?

**17.28** Describir brevemente lo que sucede cuando una pieza de vidrio es templada térmicamente.

**17.29** Las piezas de vidrio también se pueden reforzar mediante templado químico. En este procedimiento, la superficie de cristal se somete a un estado de compresión mediante el intercambio de algunos de los cationes próximos a la superficie con otros cationes que tiene un diámetro mayor. Sugerir algún catión que, en sustitución de Na', pueda inducir templado químico en un vidrio de sosa cal.

### *Conformación y procesado de productos de arcilla*

**17.30** Citar las dos características deseables de los minerales de arcilla respecto a los procesos de conformación.

**17.31** Desde el punto de vista molecular, explicar brevemente el mecanismo por el cual los minerales de arcilla son hidroplásticos cuando se les añade agua.

**17.32** **(a)** ¿Cuáles son los tres componentes principales de una cerámica blanca, tal como la porcelana?

**(b)** ¿Qué papel juega cada componente en las etapas de conformación y de cocción?

**17.33** **(a)** ¿Por qué es tan importante controlar la velocidad de secado de un cuerpo cerámico, que ha sido conformado por hidroplasticidad o por barbotina?

**(b)** Citar tres factores que influyen en la velocidad de secado y explicar cómo afecta cada uno de ellos a esta velocidad.

**17.34** Citar una razón por la cual la contracción durante el secado es mayor en el moldeo por barbotina que el moldeo hidroplástico con partículas de arcilla muy pequeñas.

**17.35** **(a)** Nombrar tres factores que influyen en el grado de vitrificación de objetos de cerámica elaborados a partir de arcilla.

**(b)** Explicar cómo la densidad, la resistencia, la distorsión de la cocción, la resistencia a la corrosión y la conductividad térmica, se ven afectados por el grado de vitrificación.

### *Compactación de polvos*

**17.36** Algunos materiales cerámicos se conforman por compactación isostática en caliente (Hol Isostatic Pressing, HIP). Citar algunas de las limitaciones y dificultades asociadas con esta técnica.

### *Polimerización*

**17.37** Citar las principales diferencias entre las técnicas de polimerización por adición y por condensación.

**17.38** **(a)** ¿Cuánto ctilcnglicol hay que añadir a 47,5 kg de tereftalato de dimetilo para producir una estructura de cadena lineal de pol¡(tereftalato de etileno), de acuerdo con la Ecuación 17.5?

**(b)** ¿Cuál es la masa del polímero resultante?

**17.39** Nylon 6,6 se puede formar por medio de una reacción de polimerización por condensación en la que la hcxamctilcndiamina [$NH_2$—$(CH_2)_6$—$NH_2$] y el ácido adípico reaccionan entre sí con la formación de agua como un subproducto. ¿Qué masas de diamina de hexamctileno y ácido adípico ácido son necesarias para producir 37,5 kg de nylon 6,6 completamente lineal? (La ecuación química para esta reacción es la que corresponde a la respuesta al ejercicio de Autoevaluación 17.8.)

### *Aditivos de polímeros*

**17.40** ¿Cuál es la diferencia entre un colorante y un pigmento coloreado?

### *Técnicas de conformación para los plásticos*

**17.41** Citar cuatro factores que determinan la técnica a utilizar para la conformación de materiales poliméricos.

**17.42** Contrastar las técnicas de moldeo por compresión, inyección y transferencia que se utilizan para conformar los materiales plásticos.

### *Conformación de fibras y películas*

**17.43** ¿Por qué las fibras de los materiales tcrmoplásticos deben elaborarse por fusión y luego estiradas? Citar dos razones.

**17.44** Indicar cuál de las siguientes películas delgadas de polietileno tendrá las mejores características mecánicas: (1) conformada por soplado o (2) conformada por extrusión y luego laminada. ¿Por qué?

## PROBLEMAS DE DISEÑO

### *Tratamiento térmico de aceros*

**17.D1** Una pieza cilindrica de acero de 20 mm de diámetro se templa en aceite moderadamente agitado. Las durezas de la superficie y del centro deben tener, al menos, 55 y 50 HRC, respectivamente. ¿Cuál de los siguientes aceros satisfará los anteriores requisitos: 1040, 5140, 4340, 4140 y 8640? Justificar la respuesta.

**17.D2** Una pieza cilindrica de acero de 70 mm de diámetro se austeniza y se templa hasta alean-

zar una dureza mínima de 40 HRC a lo largo de toda la pieza. Con los aceros 8660, 8640, 8630 y 8620. Indicar qué medio de temple se debe aplicar a los distintos aceros: (a) agua moderadamente agitada o (b) aceite moderadamente agitado. Justificar la respuesta.

**17.D3** Una pieza cilindrica de acero de 40 mm de diámetro se austeniza y se templa para conseguir una microestructura consistente en, al menos, 80% de martensita a lo largo de toda la pieza. Para los aceros 4340,4140, 8640, 5140 y 1040, el medio puede ser (a) aceite moderadamente agitado y (b) agua moderadamente agitada. Justificar la respuesta.

**17.D4** Una pieza cilindrica de acero de 85 mm de diámetro se templa en agua moderadamente agitada. Las durezas de la superficie y del centro deben ser, al menos, de 55 y 40 HRC, respectivamente. Indicar cuál de las siguientes aleaciones satisfarán los requisitos: 1040, 5140, 4340, 4140, 8620, 8630, 8640 y 8660. Justificar respuesta.

**17.D5** Una pieza cilindrica de acero 4140 austenizada se templa en aceite moderadamente agitado. Si la microestructura debe tener, al menos, 50% de martensita a lo largo de toda la pieza, ¿cuál es el diámetro máximo permitido? Justificar la respuesta.

**17.D6** Una pieza cilindrica de acero 8640 se austeniza y se templa en aceite moderadamente agitado. Si la dureza en la superficie de la pieza debe ser, por lo menos, de 49 HRC, ¿cuál es el máximo diámetro permisible? Justificar la respuesta.

**17.D7** En un eje cilindrico de acero 4140 de 100 mm de diámetro y templado en aceite, ¿es posible realizar un revenido y alcanzar una resistencia a tracción mínima de 850 MPa y una ductilidad mínima del 21 %? Si es así, especificar una temperatura de revenido. Si no es posible, explicar por qué.

**17.D8** En un eje cilindrico de acero 4140 de 13 mm de diámetro y templado en aceite, ¿es posible realizar un revenido y conseguir un límite elástico mínimo de 1000 MPa y una ductilidad mínima del 16%? Si así, especificar una temperatura de revenido. Si no es posible, explicar por qué.

### *Endurecimiento por precipitación*

**17.D9** Las aleaciones de cobre-berilio, ricas en cobre, pueden endurecer por precipitación. Previa consulta a la porción del diagrama de fases que muestra la Figura 17.40, hacer lo siguiente:

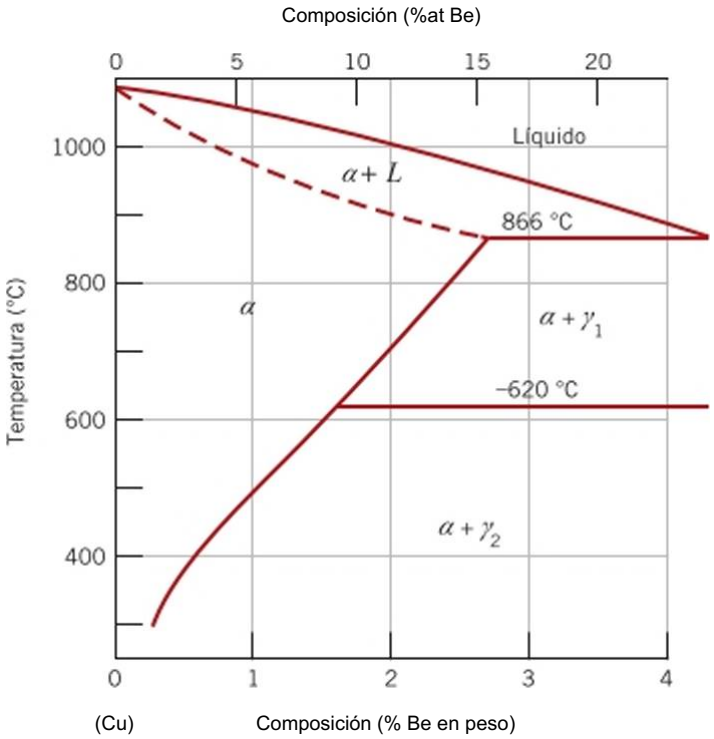



Figura 17.40 Zona rica en cobre del diagrama de fases cobre-berilio. (Adaptación de *Binary Alloy Phase Diagrams,* 2ª edición, Vol. 2, T. B. Massalski (Editor Jefe), 1990. Reimpresión autorizada por ASM International, Materials Park, OH).

(a) Especificar el tramo de composiciones en que estas aleaciones pueden endurecer por precipitación.

**(b)** Describir brevemente las etapas del tratamiento térmico (en términos de temperaturas) que se debería utilizar para el endurecimiento por precipitación en una aleación cuya composición queda comprendida en el intervalo dado en la parte (a).

**17.D10** Una aleación de aluminio 2014 con tratamiento térmico de solución, endurece por precipitación hasta alcanzar una resistencia a tracción mínima de 450 MPa y una ductilidad de, al menos, el 15%. Especificar las condiciones del tratamiento térmico de precipitación, en términos de temperatura y de tiempo, para conseguir estas características mecánicas. Justificar la respuesta.

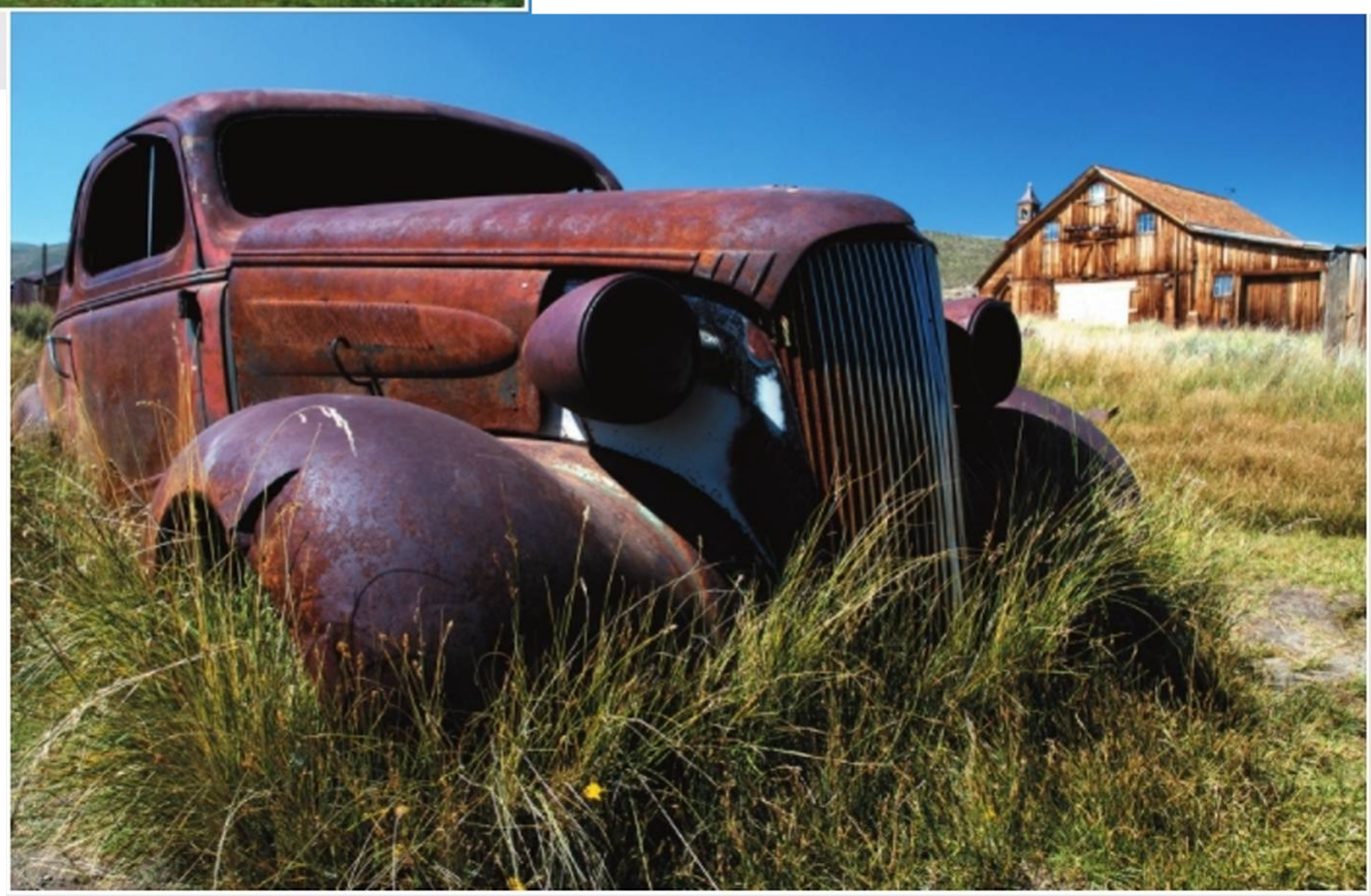
**17.D11** ¿Es posible producir un endurecimiento por precipitación en una aleación de aluminio 2014 que tiene una resistencia a tracción mínima de 425 MPa y una ductilidad de, al menos, el 12%? Si es así, especificar el tratamiento térmico de precipitación. Si no es así, explicar por qué.

# capítulo 18 Corrosión y degradación de los materiales

(a) Un Ford Deluxe Sedan de 1936 con la carrocería hecha completamente de acero inoxidable, sin pintar. Seis de estos coches fueron diseñados y fabricados para aportar una prueba definitiva de la durabilidad y resistencia a la corrosión de los aceros inoxidables. Cada automóvil circuló a diario, recorriendo cientos de miles de kilómetros. El acabado superficial de la carrocería de acero inoxidable, al final, era esencialmente el mismo que cuando el coche salió de la línea de montaje, mientras que otros componentes, no inoxidables, como el motor, los amortiguadores, los frenos, los muelles, el embrague, la transmisión y los engranajes tuvieron que ser sustituidos. Por ejemplo, el motor de uno de los coches tuvo que ser sustituido tres veces.

(ó) Por el contrario, esta imagen muestra un automóvil clásico, de la misma época que el coche de la imagen (a), que se está oxidando en el campo, en Bodie, California. La carrocería se fabricó con un acero al carbono que fue pintado. Esta pintura proporciona una protección limitada al acero, que es susceptible a la corrosión en condiciones ambientes atmosféricas normales. © EHStock/iStockphoto

*(a)*



## ¿POR QUÉ ESTUDIAR *Corrosión y degradación de los materiales?*

El conocimiento de los tipos de corrosión y de degradación, y la comprensión de sus mecanismos y causas, permiten tomar medidas para evitar que se produzcan. Por ejemplo, se puede cambiar la naturaleza del ambiente, seleccionar un material que sea relativamente no reactivo o proteger el material de procesos de deterioro apreciables.

### Objetivos de aprendizaje

Después de estudiar este capítulo se debería poder hacer lo siguiente:

1. Distinguir las reacciones electroquímicas de *oxidación* y de *reducción.*
2. Describir par galvánico, semipila estándar o normal y electrodo de hidrógeno estándar.
3. Calcular el potencial de una pila y escribir la reacción electroquímica espontánea de dos metales puros que están eléctricamente conectados, sumergidos en disoluciones de sus respectivos iones.
4. Determinar la velocidad de oxidación de un metal, conociendo la densidad de corriente de reacción.
5. Nombrar y describir brevemente los dos diferentes tipos de polarización y especificar las condiciones en virtud de las cuales se controla la velocidad.
6. Para cada una de las ocho formas de corrosión y fragilización por hidrógeno, describir la naturaleza del proceso de deterioro y proponer el mecanismo.
7. Enumerar cinco medidas usadas habitualmente para evitar la corrosión.
8. Explicar por qué los materiales cerámicos son, en general, muy resistentes a la corrosión.
9. Para los materiales poliméricos, explicar (a) dos procesos de degradación que se producen cuando están expuestos a disolventes líquidos y (b) las causas y consecuencias de la rotura de enlaces en una cadena molecular.

## 18.1 INTRODUCCIÓN

En un grado u otro, la mayoría de los materiales experimentan algún tipo de interacción con un gran número de ambientes de distinta clase. A menudo estas interacciones empeoran la utilidad de un material porque deterioran sus propiedades mecánicas (p. ej., ductilidad y resistencia), sus propiedades físicas o su apariencia. Ocasionalmente, en algunas aplicaciones se ignora el comportamiento de la degradación de los materiales y las consecuencias son adversas.

corrosión

degradación

Los mecanismos de deterioro son diferentes en los tres tipos de materiales. En los metales hay pérdida de material por disolución (corrosión) o por formación de una capa o película no metálica *(oxidación).* Los materiales cerámicos son relativamente resistentes al deterioro, que generalmente ocurre a elevadas temperaturas y en ambientes extremos, proceso que generalmente también se denomina corrosión. El mecanismo y las consecuencias de la interacción entre los polímeros y el ambiente son diferentes de los que se dan en metales y cerámicos, y el término más frecuente usado es el de degradación. Los polímeros, en contacto con un disolvente líquido, pueden disolverse o bien pueden absorberlo e hincharse. También las radiaciones electromagnéticas (principalmente la ultravioleta) y el calor pueden alterar la estructura molecular de los polímeros.

En este capítulo se trata el deterioro de cada uno de estos tipos de materiales, prestando especial atención a los mecanismos, a la resistencia frente al ataque de diferentes ambientes y a las precauciones para prevenir o reducir la degradación.

# Corrosión de metales

La corrosión se define como el ataque destructivo e involuntario de un metal. Este ataque es electroquímico y generalmente empieza en la superficie. La corrosión es un problema de grandes dimensiones: en términos económicos se estima que aproximadamente el 5% del producto interior bruto de un país industrializado se invierte en medidas preventivas contra la corrosión y para mantener o reemplazar los productos afectados por las reacciones de corrosión. Las consecuencias de la corrosión son bien conocidas y, a modo de ejemplos cotidianos, están las capas de herrumbre de carrocerías, radiadores y tubos de escape de automóviles.

Ocasionalmente los procesos de corrosión se utilizan por las ventajas que tienen. Por ejemplo, en la Sección 6.12 se comentaron los procedimientos de ataque de las superficies metálicas para poner en evidencia los límites de grano o los diferentes componentes microestructurales aprovechando que éstos tienen distinta reactividad química.

## 18.2 CONSIDERACIONES ELECTROQUÍMICAS

En los materiales metálicos el proceso de corrosión es normalmente electroquímico; es decir, es el resultado de una reacción química en la cual hay una transferencia de electrones de una especie a otra. Una característica de los átomos metálicos es la pérdida o ganancia de electrones en la reacción denominada de oxidación. Por ejemplo, un metal M, que tiene una valencia igual a *n* (o *n* electrones de valencia) puede experimentar corrosión según la siguiente reacción

oxidación

Reacción de oxidación para el metal M

$$\text{M} * \text{M} + ne \tag{18.1}$$

donde M se convierte en un ion con $n+$ cargas positivas, perdiendo sus *n* electrones de valencia. Se utiliza *e* para simbolizar un electrón. Ejemplos de oxidación de metales son

$$\text{Fe} —* \text{Fe}^{2+} + 2e \tag{18.2a}$$

$$\text{Al} —> \text{Al}^{3+} + 3e\sim \tag{18.2b}$$

ánodo

La zona donde tiene lugar la oxidación se denomina ánodo y la oxidación a veces se denomina reacción anódica.

reducción

Los electrones generados en cada átomo de metal que se oxida se transfieren a otra especie química y el proceso se denomina reacción de reducción. Por ejemplo, algunos metales experimentan corrosión en un medio ácido que contiene una elevada concentración de iones hidrógeno (FT). El ion H se reduce según:

Reducción de iones hidrógeno en una disolución acida

$$2\text{H}' + 2e\sim —> \text{H}_2 \tag{18.3}$$

y se desprende hidrógeno gas ($H_2$).

Según la naturaleza del medio (disolución) al que está expuesto el metal, pueden ocurrir otras reacciones de reducción. En una disolución ácida que contiene oxígeno disuelto se puede producir la reacción de reducción siguiente

Reacción de reducción en una disolución ácida que contiene oxígeno disuelto

$$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}2 <— \text{-H}_2\text{O} \tag{18.4}$$

En una disolución acuosa neutra o básica con oxígeno disuelto, la reacción sería

Reacción de reducción en una disolución neutra o básica que contiene oxígeno disuelto

$$0_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e\sim —► \quad 4(0\text{H}") \tag{18.5}$$

Los iones metálicos presentes en la disolución también se pueden reducir. Por ejemplo, en los iones con más de un estado de valencia (iones multivalentes) la reducción puede ocurrir de la siguiente manera:

Reducción de un ion metálico multivalente a un estado inferior de valencia

$$M''^{+} + e^{-} \text{—»} M^{(''-l,+} \tag{18.6}$$

donde el ion metálico disminuye su estado de valencia al aceptar un electrón. El ion metálico también puede reducirse a su estado metálico (neutro) según la siguiente reacción

Reducción de un ion metálico a su forma atómica eléctricamente neutra

$$M''^{+} + w^{-} \text{—>} M \tag{18.7}$$

La zona donde tiene lugar la reducción se denomina cátodo. Es posible que ocurran dos o más reacciones de reducción simultáneamente.

cátodo

La reacción electroquímica total consiste en la suma de al menos una reacción de oxidación y una de reducción; a menudo estas reacciones de oxidación y de reducción se denominan *semirreacciones.* Como resultado, no puede obtenerse ninguna carga neta de electrones ni de iones, es decir, la velocidad total de oxidación debe ser igual a la velocidad total de reducción, de manera que la totalidad de ios electrones generados en la oxidación, se consumen en la reducción.

Por ejemplo, el zinc metálico sumergido en una disolución ácida que contiene iones H experimenta oxidación o corrosión en alguna zona de la superficie metálica, como se ilustra en la Figura 18.1, según la siguiente reacción

$$Zn \text{—>} Zn^{2+} + 2e\sim \tag{18.8}$$

Como el zinc es un metal, y por tanto un buen conductor eléctrico, estos electrones se transfieren a una zona próxima donde los iones H se reducen

$$2H^{4}\blacksquare + 2e^{-} \text{—»} H,(gas) \tag{18.9}$$

Si no ocurren otras reacciones de oxidación o de reducción, la reacción electroquímica total es la suma de las reacciones 18.8 y 18.9,

$$Zn \text{—>} Zn^{21} + 2e$$

$$2H^{+} + le^{-} \text{—>} H_2(gas)$$

$$Zn + 2H^{+} \text{—>} Zn^{2}* + H_2(gas) \tag{18.10}$$

Otro ejemplo es el proceso de oxidación del hierro en agua que contiene oxígeno disuelto. El proceso transcurre mediante dos etapas. En una primera, el Fe se oxida a $Fe^{2}*$, en forma de $Fe(OH)_2$,

$$Fe + |O, + H,0 \text{—>}\blacksquare Fe^{2}* + 2OH'' \text{—>} Fe(OH), \tag{18.11}$$

En la segunda etapa, el $Fe^{2+}$ se oxida a $Fe^{3}*$, en forma de $Fe(OH)_3$,

$$2Fe(OH), + |O, + H_2O \text{—}* 2Fe(OH)_3 \tag{18.12}$$

El compuesto $Fe(OH)_3$ es lo que se conoce habitualmente como óxido, orín o herrumbre.

Como consecuencia de la oxidación, los iones metálicos pueden incorporarse a la disolución (reacción 18.8) o pueden formar compuestos insolubles con elementos no metálicos, según la reacción 18.12.

*Autoevaluación 18.1* ¿Se puede esperar corrosión del hierro en agua de alta pureza? ¿Por qué sí o por qué no?

(Respuesta en www.revertc.com niicrosites/callistcr2e).

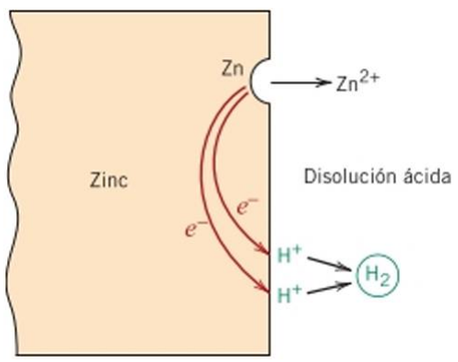



Figura 18.1 Reacciones electroquímicas asociadas a la corrosión del zinc en disolución acida. (De M. G. Fontana. *Corrosión Engineering,* 3* edición. Copyright © 1986 por McGraw-Hill Book Company. Reproducción autorizada).

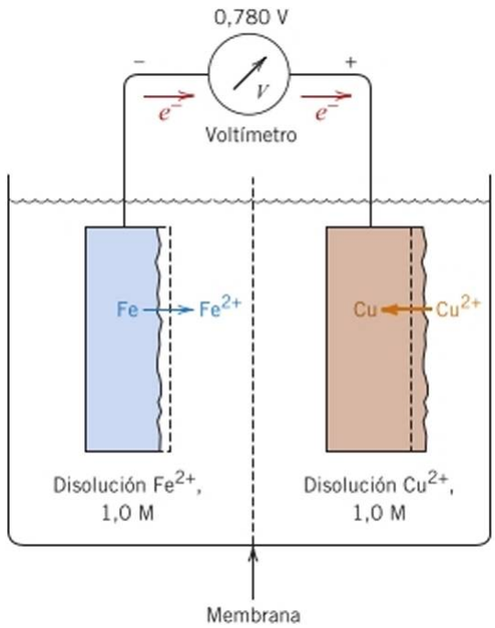



Figura 18.2 Pila electroquímica con electrodos de hierro y de cobre sumergidos en una disolución 1 M de sus iones. El hierro se corroe mientras que el cobre se electrodeposita.

## Potenciales de electrodo

No todos los materiales metálicos se oxidan y forman iones con la misma facilidad. Si se considera la pila electroquímica mostrada en la Figura 18.2, la zona izquierda de la pila es un trozo de hierro puro sumergido en una disolución que contiene iones $Fe^2$ con una concentración 1 M.[1] La otra mitad de la pila consiste en un electrodo de cobre puro en una disolución 1 M de iones Cu '. Las setnipilas están separadas por una membrana que impide la mezcla de las dos disoluciones. Si los electrodos de hierro y de cobre están conectados eléctricamente, el cobre se reduce a expensas de la oxidación del hierro, según

$$Cu^{2+} + Fe \longrightarrow Cu + Fe^{2+} \qquad (18.13)$$

Los iones $Cu^2$ se depositan (electrodeposición) como cobre metálico en el electrodo de cobre, mientras que el hierro se disuelve (corroe) en la otra semipila y se incorpora a la disolución como iones $Fe^{2}$'. Las reacciones de las dos scmipilas se representan por las reacciones siguientes:

$$Fe \longrightarrow Fe^{2+} + 2e \qquad (18.14a)$$

$$Cu^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cu \qquad (18.14b)$$

Los electrones generados en la oxidación del hierro pasan a través del circuito externo hacia el electrodo de cobre para la reducción de la especie $Cu^{2}$'. Además, existe un movimiento iónico a través de la membrana. Este dispositivo se denomina *por galvánico'.*

**electrolito**

sistema de dos metales conectados eléctricamente y sumergidos en un electrolito (líquido electrolítico), en el que, mientras uno se convierte en ánodo y se oxida, el otro actúa como cátodo.

molaridad

[1]La concentración de la disolución liquida se suele expresar en términos de molaridad, M, que es el número de moles de soluto por litro (1000 $cm^3$) de disolución.

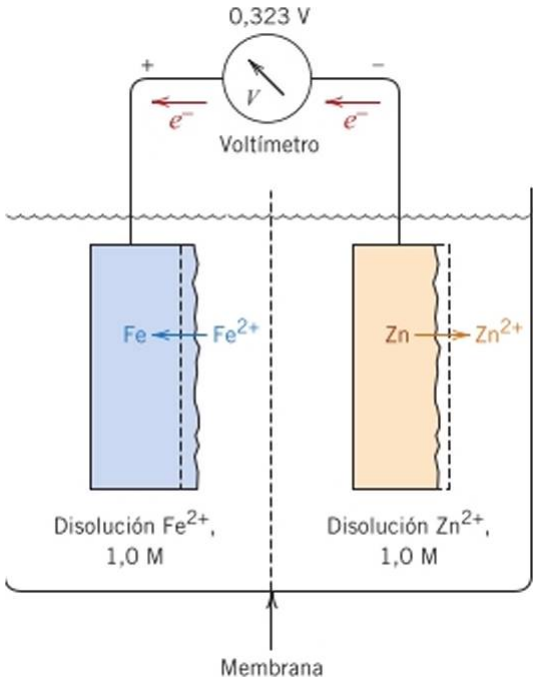



Figura 18.3 Pila electroquímica con electrodos de hierro y zinc sumergidos en una disolución 1 M de sus iones. El zinc se corroe y el hierro se recubre por electrodeposición.

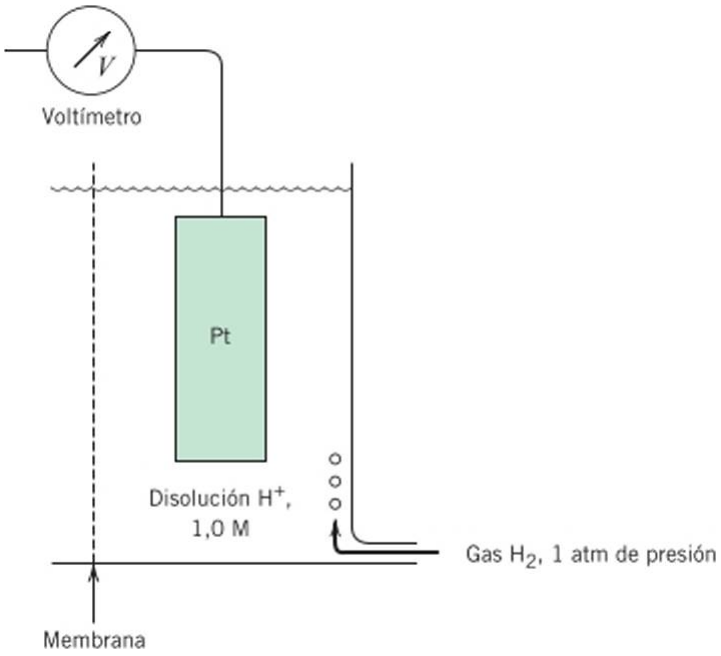



Figura 18.4 Semipila estándar o normal de hidrógeno de referencia.

Entre las dos semipilas existe un potencial eléctrico o voltaje, cuya magnitud se determina conectando un voltímetro en el circuito externo. La pila galvánica cobre-hierro genera un potencial de 0,780 V a 25 °C.

Si se considera la misma semipila de hierro pero conectada a un electrodo de zinc sumergido en una disolución 1 M de iones $Zn^2$ (Figura 18.3), en este caso el zinc actúa de ánodo y se oxida, mientras que el Fe se convierte en cátodo. La reacción electroquímica es

$$Fe^{2*} + Zn \longrightarrow Fe + Zn^{2*} \qquad (18.15)$$

El potencial asociado a esta pila es de 0,323 V.

Por tanto, los diferentes pares de electrodos tienen voltajes distintos. Se puede interpretar que la magnitud de este voltaje representa la fuerza motriz de la reacción electroquímica de oxidación-reducción. Por este motivo los metales se pueden clasificar en función de la tendencia a experimentar oxidación cuando forman pares galvánicos con otros metales, en disoluciones de sus respectivos iones. Una semipila como la descrita (un metal puro actuando de electrodo sumergido en una disolución 1 M de sus iones a 25 °C) se denomina semipila estándar o semipila normal.

semipila estándar

## Series fem normal/estándar

Los voltajes medidos en las pilas sólo representan diferencias de potencial eléctrico y es conveniente establecer un punto de referencia, o pila de referencia, que pueda servir para comparar las otras semipilas. Esta pila de referencia, escogida arbitrariamente, es el electrodo estándar de hidrógeno (Figura 18.4). Consiste en un electrodo inerte de platino en una disolución 1 M de iones H , saturada de burbujas de gas hidrógeno que atraviesan

serie de fuerzas electromotrices (fem)

la disolución, a una presión de I atm, a 25 °C. El platino no interviene directamente en la reacción y sólo actúa como una superficie sobre la cual los átomos de hidrógeno pueden ser oxidados o los iones hidrógeno pueden ser reducidos. La serie de fuerzas electromotrices (fem) (Tabla 18.1) se obtiene acoplando semipilas estándar de varios metales al electrodo estándar de hidrógeno y tabulando de acuerdo con el voltaje medido. La Tabla 18.1 representa las tendencias a la corrosión de varios metales; los de arriba (p. ej.» oro y platino) son *nobles* o químicamente inertes. A medida que se desciende hacia la parte baja de la tabla, la *actividad* aumenta y los metales son más susceptibles de oxidarse. Sodio y potasio presentan los valores de reactividad más elevados.

Los voltajes indicados en la Tabla 18.1 se refieren a las scmirrcaccioncs de *reacciones de reducción,* con los electrones en el primer miembro de la ecuación química. Para la oxidación, el sentido de la reacción es el inverso y el signo del voltaje cambiado.

Se consideran las reacciones generalizadas de oxidación de un metal M! y de reducción de un metal $M_2$ como

$$M, \longrightarrow M7^{+} + ne \quad 18.16) \qquad \text{a)}$$

$$M?^{+} + ne^{-} \longrightarrow M_2 + K? \qquad (18.16b)$$

Tabla 18.1
Serie de fem estándar

| | Reacción de electrodo | Potencial estándar de electrodo, $l^{z<1}$ (V) |
|---|---|---|
| | $Au^{3*} + 3e$” ----------> Au | + 1,420 |
| | O> + 4H* + *4e*~ ----------> $2H_2O$ | + 1,229 |
| | $Pt^{2*} + le^{-}$ ----------> Pt | ~+l,2 |
| | Ag* + *e*~ --------► Ag | +0,800 |
| | | +0,771 |
| | Q> + $2H_2O$ + *4e* ----------4 <($OH^{-}$) | +0,401 |
| | $Cu^{2*}$ + *le*- --- > Cu | +0,340 |
| Nobleza creciente (catódico) | 2H* + *le*~ --- > $H_2$ | 0,000 |
| | $Pb^{2*}$ + *le*- -- ► Pb | -0,126 |
| | $Sn^{2*}$ + *le*- ----> Sn | -0,136 |
| | $Ni^{2*}$ + 2e" ----> Ni | -0,250 |
| | $Co^{2*}$ + *le*- --- > Co | -0,277 |
| | $Cd^{2*}$ + 2e- --- > Cd | -0,403 |
| | $Fe^{2*}$ + *le*~ ---- ♦ Fe | -0,440 |
| Nobleza decreciente (anòdico) | $Cr^{3*}$ + 3<?- --- > Cr | -0,744 |
| | $Zn^{2*}$ + *le*~ --- > Zn | 0,763 |
| | $Al^{3*}$ + 3e~ --- > Al | -1,662 |
| | $Mg^{2*}$ + *le*~ ---- » Mg | -2,363 |
| | Na* + *e*~ ---------> Na | -2,714 |
| | K* + *e*~ -----> K | -2,924 |

donde indica, en cada caso, el potencial estándar tomado de las series de fem estándar. Dado que el metal M! se oxida, el signo de es opuesto al que aparece en la Tabla 18.1. Sumando la Ecuaciones 18.16a y 18.16b se tiene que

$$M! + \quad \longrightarrow \quad M''^{+} + M_2 \qquad (18.17)$$

y el potencial total de la pila AJ″ es

Potencial de una pila electroquímica formada por dos semipilas estándar eléctricamente acopladas

$$AK° = r? - K? \qquad (18.18)$$

Para que esta reacción transcurra espontáneamente, $Al^{/O}$ debe ser positivo. Si es negativo, la reacción espontánea es la inversa de la Ecuación 18.17. Cuando se acoplan semipilas estándar, los metales situados en la parte inferior de la Tabla 18.1 experimentan oxidación (corrosión) mientras que los situados más arriba, se reducen.

## Influencia de la concentración y de la temperatura en el potencial de la pila

La serie de fem se refiere a pilas electroquímicas ideales (p. ej., metales puros en disoluciones 1 M de sus iones a 25 °C). Alterando la temperatura o la concentración de la disolución, o utilizando electrodos aleados en lugar de metales puros, cambia el potencial de la pila y, en algunos casos, el sentido de la reacción espontánea se invierte.

Al considerar la reacción electroquímica descrita por la Ecuación 18.17, si los electrodos M! y $M_2$ son metales puros, el potencial de la pila depende de la temperatura absoluta *T* y de la concentración iónica molar [M" ] y [M? ] de acuerdo con la ecuación de Nemst,

Ecuación de Nemst del potencial electroquímico de una pila formada por dos semipilas, acopladas eléctricamente, cuyas disoluciones tienen concentraciones distintas de 1 M

$$AK = (r? - r?) - 5!_{18 \cdot 19)} \qquad «″)$$

donde *R* es la constante de los gases, *n* es el número de electrones que participa en las reacciones de cada semipila y es la constante de Faraday, igual a 96500 C/mol, que es la magnitud de la carga por mol ($6{,}022 \times 10^{23}$) de electrones. A 25 °C, temperatura ambiente, el valor del potencial AL en voltios es

Forma simplificada de la Ecuación 18.19 para *T* =■ 25 °C (temperatura ambiente)

$$AF = (F? - F?) - \frac{0{,}0592}{n} \log [Mf] \qquad (18.20)$$

Otra vez, para que la reacción sea espontánea, A K debe ser positivo. Cuando las concentraciones son 1 M en ambos tipos de iones ($[M_{¡}^{+}] = [M_2^{+}] = 1$) la Ecuación 18.19 se simplifica y adquiere la forma de la 18.18.

r/----------

### *Autoevaluación 18.2*

Modificar la Ecuación 18.19 para el caso en que los metales M! y M, sean aleaciones.

(Respuesta en www.reverte.com microsiles callistcr2c).

## PROBLEMA RESUELTO 18.1

### Determinación de las características de una pila electroquímica

La mitad de una pila electroquímica consiste en un electrodo de níquel puro en una disolución de iones $Ni^{2*}$; la otra mitad es un electrodo de cadmio sumergido en una disolución de $Cd^{2}$ .

(a) Si la pila es estándar, escribir la reacción total espontánea y calcular el voltaje generado.
(b) Calcular el potencial de la pila a 25 °C si las concentraciones de $Cd^{2}$ y $Ni^{2'}$ son 0,5 y 10 ' M, respectivamente. El sentido de la reacción espontánea, ¿es el mismo que el de la pila estándar?

*Solución*

(a) Dado que el cadmio está situado más abajo que el níquel en la serie de fem, el electrodo de cadmio se oxida y el de níquel se reduce. Por tanto, las reacciones espontáneas son

$$Cd\ Cd^{2*} + 2e^{-}$$

$$Ni^{2*} + le \longrightarrow Ni$$

$$Ni^{2*} + Cd \longrightarrow Ni + Cd^{2*} \qquad (18.21)$$

En la Tabla 18.1, los potenciales de las semipilas de cadmio y de níquel son, respectivamente, -0,403 y -0,250 V. Por tanto, a partir de la Ecuación 18.18 se tiene que

$$\Delta K = K_{ft¡} - \qquad = -0{,}250\ V - (-0{,}403\ V) = +0{,}153\ V$$

(b) Para resolver este apartado se ha de utilizar la Ecuación 18.20, ya que las concentraciones de las disoluciones de las semipilas no son 1 M. En este punto hay que predecir razonablemente cuál de las especies metálicas se oxidará o se reducirá. Esta elección se aceptará o se rechazará según el signo de AKque se obtenga al final del cálculo. Al contrario de lo que se ha considerado en (a), aquí se supone que Ni se oxida y Cd se reduce de acuerdo con

$$Cd^{2*} + Ni \longrightarrow Cd + Ni^{2*} \qquad (18.22)$$

Por tanto,

$$\Delta\Gamma_{v} = (r_{c}\% - rft) - {}^{\wedge}\text{-!n}\ \frac{[N1\ J}{[Cd^{2}\ ]}$$

$$0.403^{-} = V - (-0{,}250\ V)\text{----------}\frac{0{,}0592}{}\ \text{—}\ \log\ (\ \text{—}\ I^{/10\backslash^{3}\text{-}}$$

$$= -0{,}073\ V$$

Dado que AL es negativo, el sentido de la reacción espontánea es opuesto al de la Ecuación 18.22,

$$Ni^{2*} + Cd \longrightarrow Ni + Cd^{2*}$$

Así pues, Cd se oxida y Ni se reduce.

## Serie galvánica

Aunque la Tabla 18.1 se obtiene en condiciones muy ideales y tiene una utilidad limitada, serie galvánica indica, a pesar de ello, las reactividades relativas de los metales. La serie galvánica,

Tabla 18.2, proporciona una clasificación más realista y práctica, porque representa las reactividades relativas de diversos metales y aleaciones comerciales en agua de mar. Las

Tabla 18.2
La serie galvánica

| | |
|---|---|
| Nobleza creciente (catódico) | Platino |
| | Oro |
| | Grafito |
| | Titanio |
| | Plata |
| | Acero inoxidable 316 (pasivo) |
| | Acero inoxidable 304 (pasivo) |
| | Inconcl (80Ni-13Cr-7Fc) (pasivo) |
| | Níquel (pasivo) |
| | Monel (70Ni-30Cu) |
| | Aleaciones cobre-níquel |
| | Bronce (Cu-Sn) |
| | Cobre |
| | Bronces (Cu-Zn) |
| | Inconcl (activo) |
| | Níquel (activo) |
| | Estaño |
| | Plomo |
| Nobleza decreciente (anòdico) | Acero inoxidable 316 (activo) |
| | Acero inoxidable 304 (activo) |
| | Fundición |
| | Hierro y acero |
| | Aleaciones de aluminio |
| | Cadmio |
| | Aluminio comercialmente puro |
| | Zinc |
| | Magnesio y aleaciones de magnesio |

Fuente: M. G. Fontana. *Corrosion Engineering.* 3-* edición. Copyright 1986 por McGraw-Hill Book C. Reproducción autorizada.

aleaciones de la parte superior son catódicas y no reactivas, mientras que las de la parte interior son anódicas. No se indica el voltaje. La comparación de las series fem y galvánica revela un alto grado de correspondencia entre las posiciones relativas de metales puros.

La mayoría de los metales y las aleaciones están sujetos a un mayor o menor grado de oxidación o corrosión en una gran variedad de ambientes, y son más estables en estado iónico que en estado metálico. En términos termodinámicos existe una disminución de la energía libre al pasar del estado metálico al estado oxidado. Por este motivo, la mayoría de los metales se encuentran en la naturaleza formando compuestos: óxidos, hidróxidos, carbonatos, silicatos, sulfuros y sulfatos. Los metales nobles oro y platino son dos notables excepciones que resisten la mayoría de ambientes y, por este motivo, existen en la naturaleza en estado metálico.

## 18.3 VELOCIDAD DE CORROSIÓN

Los potenciales de semipila de la Tabla 18.1 son parámetros termodinámicos que se refieren a sistemas en equilibrio. Así, por ejemplo, en las Figuras 18.2 y 18.3 se ha supuesto que no hay flujo de corriente eléctrica a través del circuito externo. Realmente, los sistemas que experimentan corrosión no están en equilibrio; hay un flujo de electrones del ánodo

al cátodo (que correspondería al cortocircuito o conexión de las pilas electroquímicas de las Figuras 18.2 y 18.3); esto significa que los parámetros potenciales de semipilas (Tabla 18.1) no se pueden aplicar.

Además, los potenciales de las semipilas representan la magnitud de una fuerza impulsora o de la tendencia a que ocurra una determinada reacción de scmipila. Sin embargo, es preciso observar que aunque estos potenciales indican el sentido de una reacción espontánea, no aportan información acerca de la velocidad de corrosión. Es decir, aunque un potencial AK calculado para una reacción específica de corrosión, utilizando la Ecuación 18.20, sea un número relativamente grande, la reacción puede transcurrir a una velocidad insignificante. Desde el punto de vista técnico, es interesante predecir la velocidad de corrosión del sistema y, para ello, se requiere la utilización de los parámetros que se tratan a continuación.

velocidad de penetración de corrosión (VPC)

La velocidad de corrosión, o la velocidad de eliminación de material como consecuencia de una acción química, constituye un importante parámetro de la corrosión. Se puede expresar como la velocidad de penetración de corrosión (VPC), o la pérdida de espesor del material por unidad de tiempo. La fórmula para este cálculo es:

Velocidad de penetración de corrosión en función de la velocidad de pérdida de peso, de la densidad, del área de la muestra y del tiempo de exposición

$$\text{VPC} = \frac{KW}{pAt} \tag{18.23}$$

donde *IV es* la masa perdida después del tiempo de exposición /; *p* y *A* representan la densidad y el área de la muestra, respectivamente, y *K* es una constante cuya magnitud depende del sistema de unidades utilizado. La VPC se expresa en milímetros por año (mm/año). En este caso, *K* = 87,6 y *IV, p, A* y *t* se expresan en miligramos, gramos por centímetro cúbico, centímetros cuadrados y horas, respectivamente. Para la mayoría de las aplicaciones se acepta una velocidad de penetración de la corrosión inferior a 0,50 mm/año.

Puesto que existe una corriente eléctrica asociada a las reacciones de corrosión electroquímica, se puede expresar la velocidad de corrosión en función de esta corriente o, más específicamente, de la densidad de corriente; es decir, de la corriente por unidad de superficie de material corroído. La densidad de corriente se designa con la letra f. La velocidad *r,* en mol/nrs, se determina utilizando la expresión

Expresión que relaciona la velocidad de corrosión y la densidad de corriente

(18.24)

donde *n* es el número de electrones asociados con la ionización de cada átomo metálico y & es igual a 96500 C/mol.

## 18.4 PREDICCIÓN DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN

### Polarización

La Figura 18.5 muestra una pila electroquímica estándar Zn. FL en cortocircuito, de modo que la oxidación del zinc y la reducción del hidrógeno tienen lugar en sus respectivas superficies de electrodo. Los potenciales de los dos electrodos no tienen el mismo valor que el anotado en la Tabla 18.1 porque aquí el sistema no está en equilibrio. La variación del valor de cada potencial de electrodo se denomina polarización y la magnitud de esta variación es el *sobrevoltaje,* representado normalmente por el símbolo ?/. El sobrcvoltajc se expresa en términos de más o menos voltios (o milivoltios) relativos al potencial de equilibrio. Por ejemplo, si el electrodo de zinc de la Figura 18.5 tiene un potencial de -0,621 V después de conectarlo al electrodo de platino, el potencial de equilibrio es 0,763- V (Tabla 18.1) y, por tanto,

polarización

// = 0,621- V - (-0,763 V) = +0,142 V

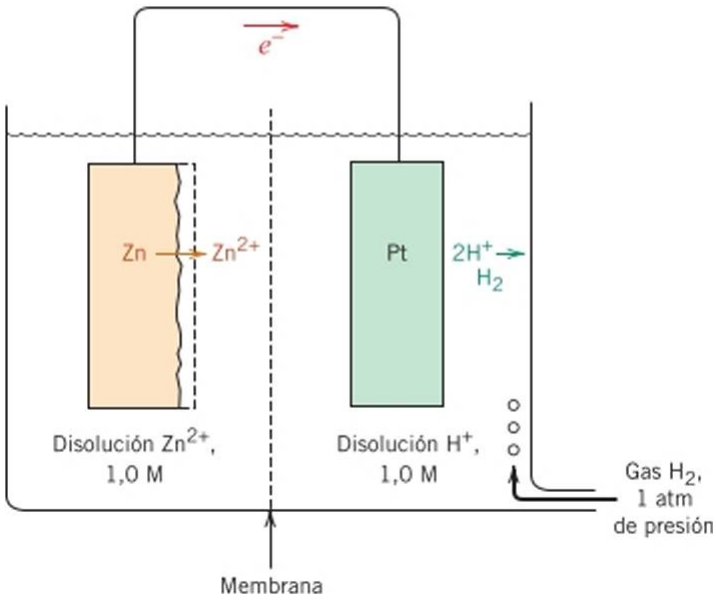



Figura 18.5 Pila electroquímica formada por electrodos estándar de zinc e hidrógeno conectados.

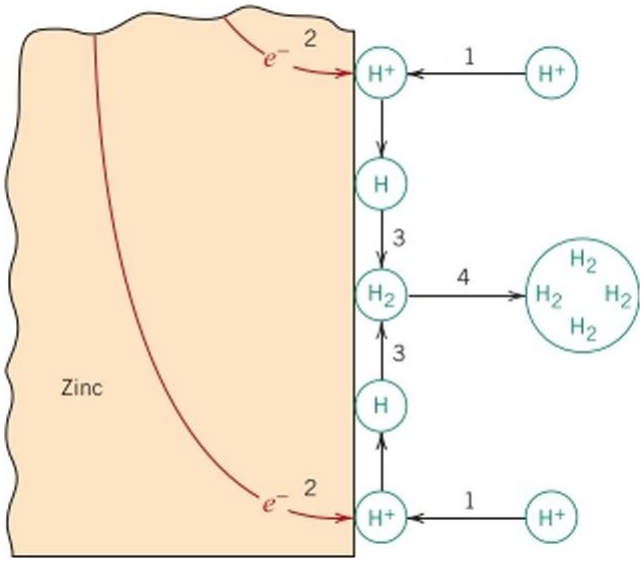



Figura 18.6 Representación esquemática de las posibles etapas de la reacción de reducción del hidrógeno. La velocidad está controlada mediante polarización por activación. (De M. G. Fontana, *Corrosión Engineering,* 3ª edición. Copyright © 1986 por McGraw-Hill Book Company. Reproducción autorizada).

Hay dos tipos de polarización, por activación y por concentración, cuyos mecanismos se verán a continuación, que controlan la velocidad de las reacciones electroquímicas.

### *Polarización por activación*

polarización por activación

Todas las reacciones electroquímicas transcurren sucesivamente en la intercara electrodo metálico-disolución electrolítica. La polarización por activación se refiere a la condición en que la velocidad de reacción está controlada por la etapa de la serie que transcurre a la velocidad más lenta. El término *activación* se aplica a este tipo de polarización porque esta etapa más lenta, la que limita la velocidad, está relacionada con una barrera de energía de activación.

A modo de ilustración, se considera la reducción de los iones hidrógeno para formar burbujas de gas hidrógeno en la superficie del electrodo de zinc (Figura 18.6). Es verosímil considerar que esta reacción transcurre según las etapas siguientes:

1. Adsorción de iones H de la disolución en la superficie de zinc
2. Transferencia de electrones de zinc al átomo de hidrógeno,

$$H^+ + e \sim H$$

3. Combinación de dos átomos de hidrógeno para formar una molécula de hidrógeno.

$$2H \; H_2$$

4. Coalescencia de muchas moléculas de hidrógeno para formar una burbuja.

La más lenta de estas etapas determina la velocidad de la reacción global.

Relación entre el sobrevoltaje y la densidad de corriente en la polarización por activación

La relación entre el sobrevoltaje //″ y la velocidad de corriente /, en la polarización por activación, es:

$$Ia = \qquad 10g_{z_0} \qquad (18.25)$$

donde /*i* e $z_0$ son constantes para cada semipila particular. El parámetro $z_0$ se denomina *densidad de corriente de intercambio,* y se describe brevemente. El equilibrio de una reacción de semipila es realmente, a nivel atómico, un estado dinámico. Es decir, los procesos de oxidación y reducción ocurren, pero ambos a la misma velocidad, de modo que no existe una reacción resultante. Por ejemplo, en la pila normal de hidrógeno (Figura 18.4) en la superficie del electrodo de platino tiene lugar la reacción de los iones hidrógeno de la disolución según:

$$2H' + 2e'' \longrightarrow H_2$$

con una determinada velocidad $z^-_{red}$. De modo parecido, el gas hidrógeno en la disolución experimente oxidación según

$$H_2 \longrightarrow 2H^+ + 2e\sim$$

a una velocidad $r_{oxitl}$. El equilibrio se produce cuando

$$'\,red - '\,oxid$$

La densidad de corriente de intercambio es la densidad de corriente de la Ecuación 18.24 en el equilibrio, es decir,

Igualdad entre velocidades de oxidación y de reducción en equilibrio. y su relación con la densidad de comente de intercambio

$$'^-red = '^-oxid = ¿ \qquad (1826)$$

La utilización del término *densidad de corriente* para $z_0$ es un tanto inexacto, ya que no existe una corriente resultante. Además, el valor de $z_0$ se determina experimentalmente y varía de un sistema a otro.

De acuerdo con la Ecuación 18.25, al representar gráficamente el sobrevoltaje en función del logaritmo de la densidad de corriente, resultan segmentos rectos, como se indica en la Figura 18.7 para el electrodo de hidrógeno. El segmento con pendiente +/? corresponde a la semirreacción de oxidación, mientras que la línea con pendiente -/7 es para la de reducción. Hay que destacar que ambos segmentos tienen su origen en $z_0$ ($H_2$/H ), la densidad de corriente de intercambio y a sobrevoltaje cero: es el punto en que el sistema está en equilibrio y no existe una reacción neta.

### Polarización por concentración

**polarización por concentración**

Existe polarización por concentración cuando la velocidad de reacción está limitada por la difusión en la disolución. Por ejemplo, considerando de nuevo la evolución del hidrógeno en la reacción de reducción, cuando la velocidad de reacción es baja y/o la

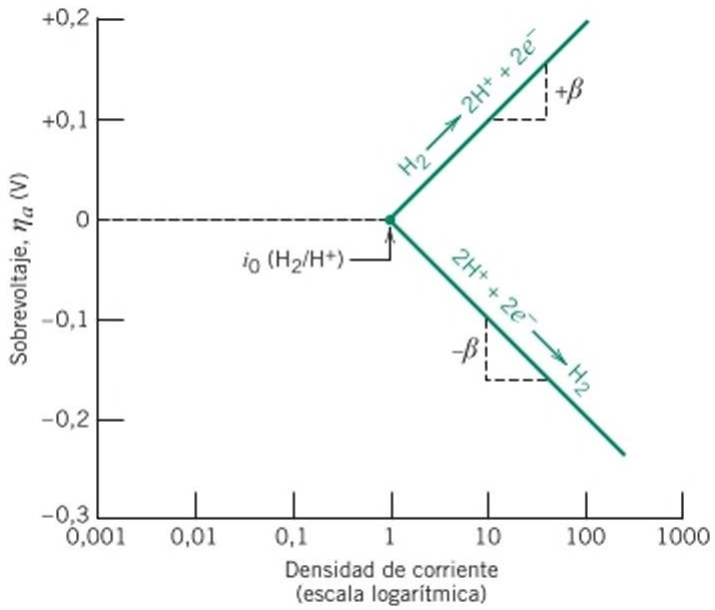



Figura 18.7 Representación gráfica del sobrevoltaje de la polarización por activación frente al logaritmo de la densidad de corriente para las reacciones de oxidación y de reducción del electrodo de hidrógeno. (Adaptación de M. G.Fontana, *Corrosion Engineering,* 3ª edición. Copyright © 1986 por McGraw-Hill Book Company. Reproducción autorizada).

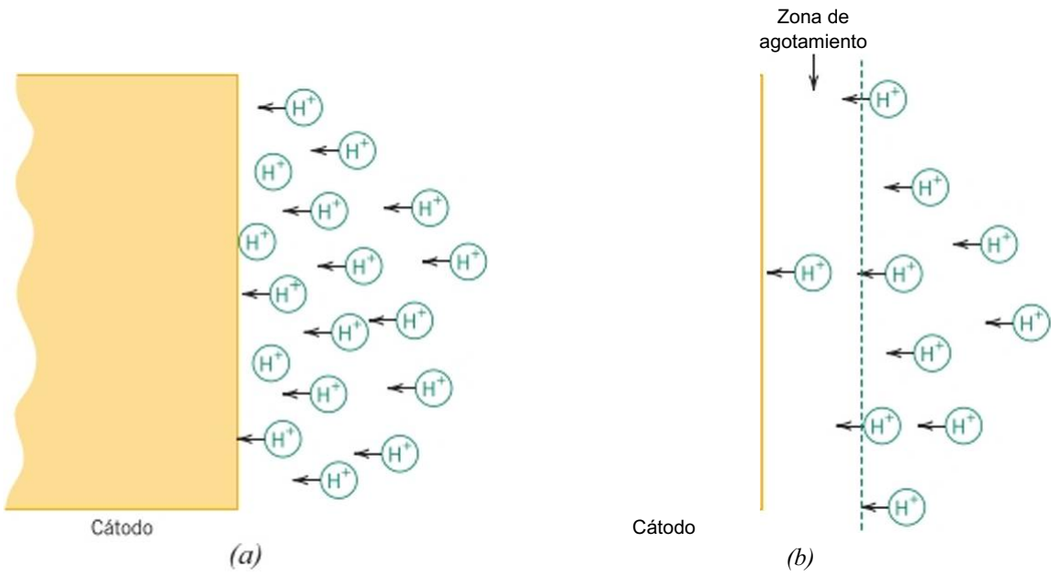



Figura 18.8 Representación esquemática de la distribución de II en las proximidades del cátodo durante la reducción del hidrógeno para *(a)* velocidades de reacción bajas o concentraciones elevadas y *(h)* velocidades de reacción altas o bajas concentraciones, situación en que se forma una zona de agotamiento debido a la polarización por concentración. (Adaptación de M. G. Fontana, *Corrosion Engineering,* 3ª edición. Copyright © 1986 por McGraw-Hill Book Company. Reproducción autorizada).

concentración de ion H es alta, dentro de la disolución siempre existe un adecuado suministro de iones hidrógeno a la región próxima a la intercara del electrodo (Figura 18.8a). Por el contrario, aparece una zona de agotamiento en la vecindad de la intercara cuando las velocidades de reacción son altas y/o las concentraciones de H son bajas, puesto que los iones H no llegan con suficiente velocidad para satisfacer la reacción (Figura 18.8Ó). De este modo la difusión de H en la intercara ejerce el control de la reacción y el sistema se dice que está polarizado por concentración.

Los datos de polarización por concentración también se representan normalmente como sobrevoltajc frente al logaritmo de densidad de corriente, como se indica esquemáticamente en la Figura 18.9¿/.[2] De esta figura se deduce que el sobrevoltaje es independiente de la densidad de corriente hasta que ***i*** se aproxima a í¿. En esta condición, ***r¡c*** decrece abruptamente en magnitud.

En las reacciones de reducción puede existir polarización por concentración y polarización por activación. En estas circunstancias, el sobrevoltajc total es la suma de las contribuciones de ambos sobrevoltajes. En la Figura I8.9Ó se representa, esquemáticamente, ,/ frente a log ***i.***

***Autoevaluación 18.3*** Explicar brevemente por qué la polarización por concentración normalmente no controla la velocidad de las reacciones de oxidación.

(Respuesta en \v vvw.rc\ crtc.com/micrositcs/callistcr2e).

Relación entre sobretensión y densidad de corriente para la polarización por concentración

La expresión matemática que relaciona la concentración del sobrevoltajc de polarización, $q_c$, y la densidad de corriente $i$ es

$$\eta_c = \frac{2{,}3RT}{n\mathcal{F}} \log\left(1 - \frac{i}{i_L}\right) \tag{18.27}$$

donde $R$ y $T$ son la constante de los gases y la temperatura absoluta, respectivamente, $n$ y tienen el significado ya citado e $i_¡$ es la densidad de corriente de difusión límite.

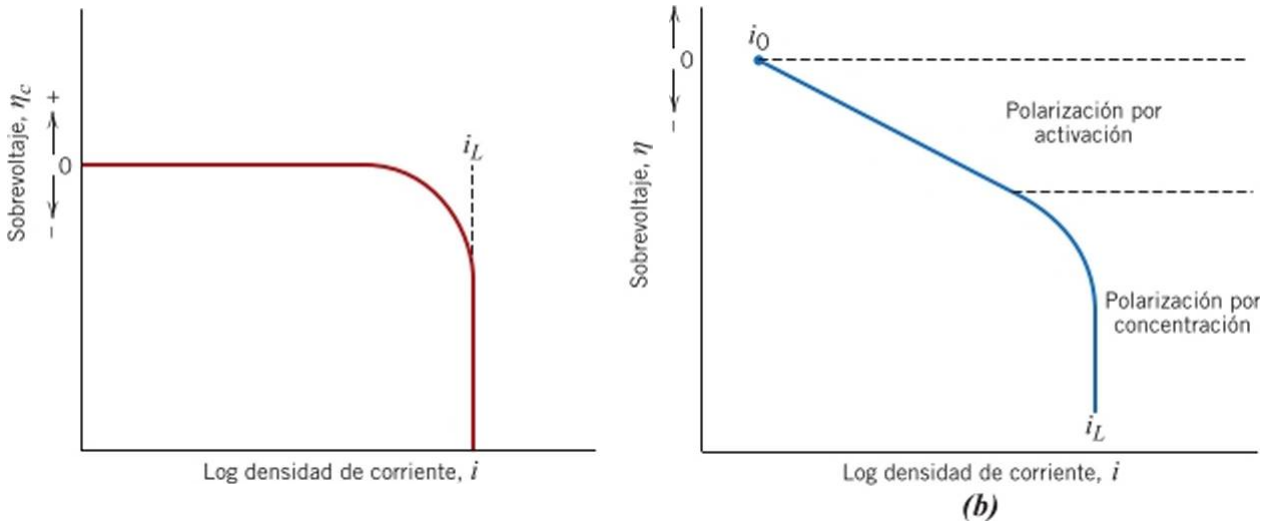



Figura 18.9 Representación gráfica del sobrevoltaje frente al logaritmo de la densidad de corriente en la reacciones de reducción para ***(a)*** polarización por concentración y (/?) polarización combinada activación-concentración.

## Velocidad de corrosión a partir de la polarización

A continuación se aplicarán a dos tipos de sistemas los conceptos antes desarrollados para determinar las velocidades de corrosión. En el primer caso, las reacciones de oxidación y de reducción están limitadas mediante la polarización por activación. En el segundo caso, la polarización por concentración controla la reacción de reducción, mientras que sólo la polarización por activación es importante en la oxidación. El primer caso se ilustra considerando la oxidación del zinc sumergido en una disolución ácida (Figura 18.1). La reducción de los iones H para formar burbujas de gas $H_2$ ocurre en la superficie del zinc de acuerdo con la reacción 18.3,

$$2H2 + {}^{-}e^{-} \longrightarrow H_2$$

y el zinc se oxida como en la reacción 18.8,

$$Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2e$$

Como resultado de estas dos reacciones no se produce acumulación de carga, es decir, todos los electrones generados en la reacción 18.0 se consumen en la reacción 18.3, lo que equivale a decir que las velocidades de oxidación y de reducción son iguales.

En la Figura 18.10 se representa la polarización por activación de ambas reacciones como el potencial de pila referido al electrodo normal de hidrógeno (sin sobrevoltaje) frente al logaritmo de la densidad de corriente. Se indican los potenciales de las semipilas de hidrógeno y de zinc no conectadas, K(H $7H_2$) y F(Zn/Zir ), respectivamente, y las respectivas densidades de corriente de intercambio, $/_0$(ll $711_2$) e z″(Zn/Zir ). La reducción del hidrógeno y la oxidación del zinc están representadas por segmentos de lincas rectas. En condiciones de inmersión, el hidrógeno y el zinc experimentan polarización por activación a lo largo de sus respectivas líneas. También las velocidades de oxidación y de reducción deben ser iguales, como se ha explicado anteriormente, lo cual sólo es posible en la intersección de los dos segmentos. La intersección se produce en el potencial de corrosión, designado $K_c$, y a la densidad de corriente de corrosión $i_c$. La velocidad de corrosión del zinc (que equivale a la velocidad de evolución del hidrógeno) se calcula introduciendo este valor de $i_c$ en la Ecuación 18.24.

El segundo caso de corrosión se trata de modo similar (combinación de polarización por activación y por concentración para la reducción del hidrógeno y polarización por activación para la oxidación del metal M). En la Figura 18.11 se muestran ambas gráficas de polarización y, como en el caso anterior, el potencial de corrosión y la densidad de corriente de corrosión se corresponden con el punto de intersección de las lincas de oxidación y de reducción.

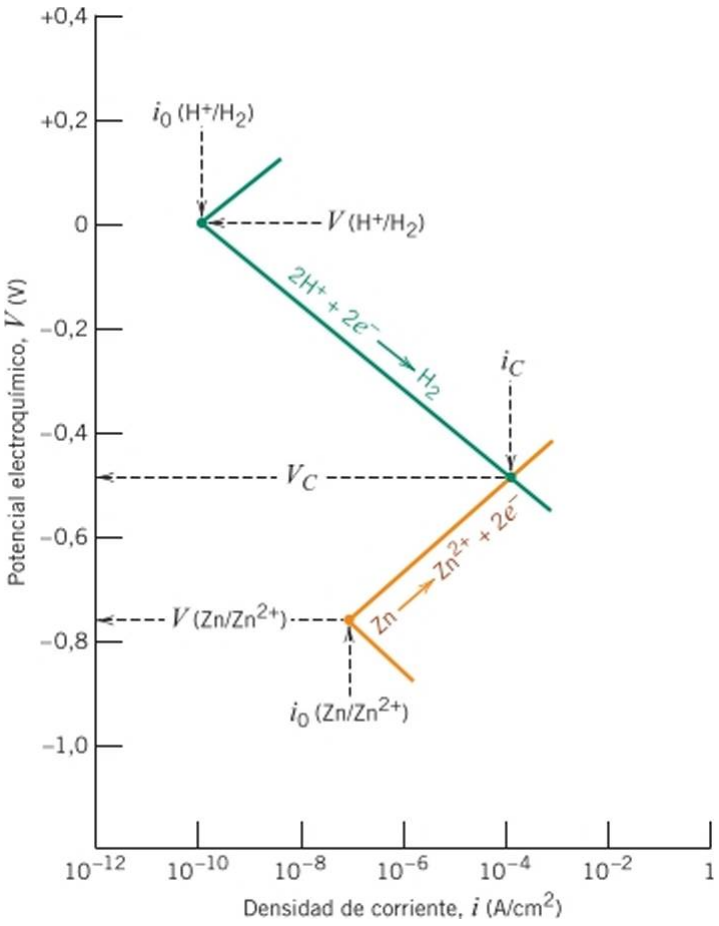



Figura 18.10 Comportamiento cinético del electrodo de zinc en una disolución acida. Las reacciones de oxidación y de reducción están limitadas por la polarización por activación. (Adaptación de M. G. Fontana, *Corrosion Engineering,* 3ª edición. Copyright © 1986 por McGraw-Hill Book Company. Reproducción autorizada).

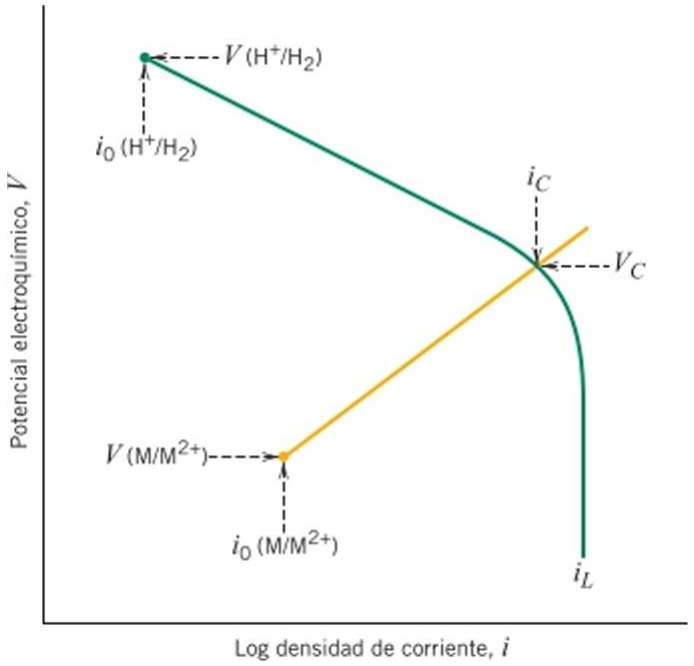



Figura 18.11 Esquema del comportamiento cinético del electrodo de un metal M. La reacción de reducción está bajo control combinado de polarización por activación y por concentración.

## PROBLEMA RESUELTO 18.2

### Cálculo de la velocidad de corrosión

El zinc experimenta corrosión en una disolución acida de acuerdo con la reacción

$$Zn + 2I\text{-}r \text{ —* } Zn^{2+} + H_2$$

Las velocidades de las semirreacciones de oxidación y de reducción son controladas por polarización por activación.

(a) Calcular la velocidad de oxidación del Zn (en mol/cm²-s) con los siguientes datos de polarización por activación:

| Para el Zn | Para el hidrógeno |
|---|---|
| -0,763 V | ^(H'/H₂) = 0V |
| $i_Q$ = 10 A/cnr | $7_0$ = 10 ¹⁰ A/cnr |
| /? = +0,09 | *P* = -0,08 |

(b) Calcular el valor del potencial de corrosión.

*Solución*

(a) Para calcular la velocidad de oxidación del Zn, primero se deben establecer relaciones como las de la Ecuación 18.25 para los potenciales de las reacciones de oxidación y de reducción. A continuación, se igualan estas dos expresiones y se obtiene el valor de 7, que es la densidad de corriente de corrosión, $7_C$. Finalmente se calcula la velocidad de corrosión utilizando la Ecuación 18.24. Las expresiones para los dos potenciales son las siguientes: para la reducción del hidrógeno,

$$J^ZH = {}^{J/}(H\ 7H_2) + \quad 10g$$

y para la oxidación del Zn

$$,^7Zn \text{ -- } ^\wedge(.\ )\ Zn/Zn^{2+}) + Z^\wedge Zn_{U0_{Zn}}$$

Igualando $K_{\prime\prime} = K_{z''}$ se obtiene

$$^{í/}(H7H0 + AH \cdot Ogí\ .\ I - í^Z(Zn/Zn^{2+}) + /?Zn \cdot {}^0g\ (\ \cdot\ I_{V\ \cdot O0\backslash\ '} \quad '' '_{Zn}\ /$$

Despejando log *i* (es decir, log $7_C$) se obtiene

$$^ZC = (\ ^{-7,\ 77-}\ il^\wedge H\ \ 7H.) \text{ -- } Y\ (Zn/Zn^{2*})\ \text{“}\ Z?H\ l°g\ \text{''}O\text{''} + /?Zn \cdot °g\ *0_{Zn}]$$

$$L0{,}09 - (-0{,}08)J^{[0-(08,0-0,763)-(-)(,Ogl00,-)}$$

$$+ (0{,}09)\ (\log 10^{7-})]$$

$$= -3{,}924$$

o bien

$$í_c = 10\ \blacksquare^{W4} = 1{,}19 \times 10^{\ 4} A/cm^2$$

Aplicando la Ecuación 18.24,

$$\frac{\underline{ic}}{\dfrac{1{,}19 \times 10^{\ 4} C/s\text{-}cm^2}{(2)(96\ 500\ C/mol)}} = 6{,}17 \times 10^{\ 10} mol/cm^2\text{-}s$$

(h) El cálculo del valor del potencial de corrosión, $K_c$se realiza utilizando las ecuaciones de $J^Z{}_H$ $^0$ ^*zn* >' sustituyendo *i* por el valor encontrado de $i_c$. De este modo, utilizando la expresión de $K_{\prime\prime}$ se obtiene que

$$Ve \sim$$

$$= 0 + (-0{,}08\ V) \log \frac{/\ 1{,}19 \times 10^{4-} A/cm^2\backslash}{\backslash\quad 1\ O^{10-}\ A/cm^2\quad /} = -0{,}486\ V$$

Este problema es el mismo que el representado y resuelto gráficamente en el diagrama de voltaje frente a logaritmo de densidad de corriente de la Figura 18.10. A destacar que los valores de $i_c$ *y* de $V_c$ obtenidos por tratamiento analítico coinciden con los valores proporcionados por el gráfico.

## 18.5 PASIVIDAD

pasividad

En condiciones ambientales particulares, algunos metales y aleaciones normalmente activos pierden la reactividad química y se convierten en extremadamente inertes. Este fenómeno, denominado pasividad, aparece en cromo, hierro, níquel, titanio y muchas de las aleaciones de estos metales. Este comportamiento pasivo es el resultado de la formación, en la superficie del metal, de una muy delgada película de óxido altamente adherida, que actúa como barrera protectora contra una corrosión posterior. Los aceros inoxidables resisten a la corrosión en una gran variedad de ambientes como consecuencia de la pasivación. Contienen, como mínimo, un 11% de cromo que, como elemento aleante, forma una solución sólida con el hierro y minimiza la formación de herrumbre. En atmósferas oxidantes se forma una película superficial protectora (los aceros inoxidables son susceptibles de oxidación en diversos ambientes, de modo que no siempre son “inoxidables"). El aluminio es altamente resistente a la corrosión en la mayoría de los ambientes porque también se pasiva. Si se deteriora la película protectora, normalmente se rehace con mucha rapidez. Sin embargo, un cambio en las características del ambiente (p. ej., alteración de la concentración de los agentes corrosivos) puede transformar un material pasivo en activo. Por consiguiente, el deterioro de una película pasiva preexistente puede causar un sustancial incremento (tanto como 100000 veces) en la velocidad de corrosión.

El fenómeno de la pasivación se explica en términos de las gráficas del potencial de polarización-log densidad de corriente, comentadas en la sección anterior. Los gráficos de polarización de un metal que se pasiva tienen generalmente la forma que se muestra en la Figura 18.12. A potenciales relativamente bajos, dentro de la región “activa", el comportamiento de los metales normales es lineal. Incrementando el potencial de corrosión, la densidad de corrosión llega a un valor y desciende bruscamente a un valor bajo y permanece independiente del voltaje: es la denominada región “pasiva”. Finalmente, a valores de potencial más elevados, la densidad de corriente se incrementa de nuevo con el aumento del potencial en la región “transpasiva”.

La Figura 18.13 ilustra cómo un metal puede experimentar comportamiento activo y pasivo dependiendo del medio corrosivo. En esta figura se incluye la curva de polarización de la oxidación en forma de S de un metal M con comportamiento activo-pasivo y, además, las gráficas de polarización de la reducción en dos disoluciones denominadas 1 y 2. La gráfica 1 y la gráfica de la polarización de la oxidación intersecan en el punto *A,* en la región activa, dando una densidad de corriente de corrosión de $i_c(A)$. La gráfica 2 interseca en el

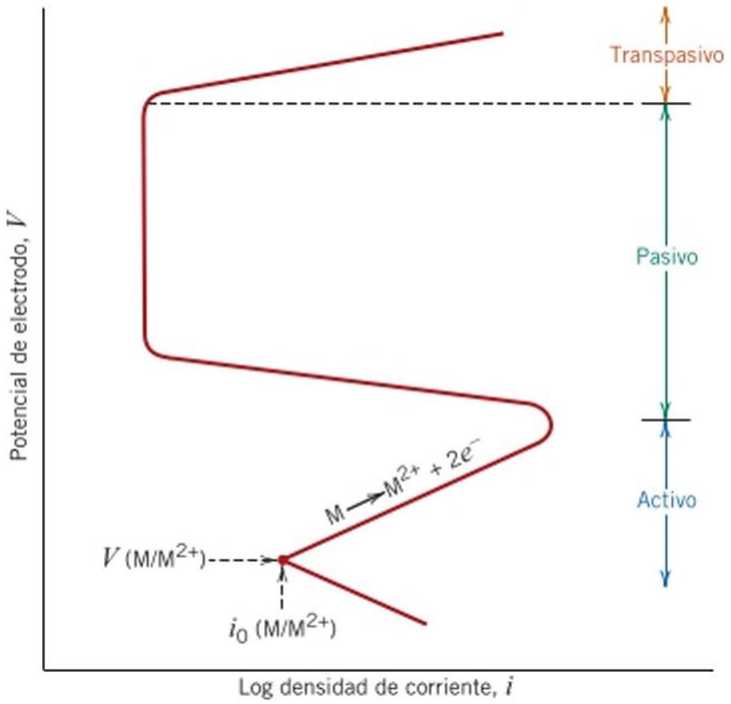



**Figura 18.12** Esquema de polarización de un metal que presenta transición de comportamiento activo-pasivo.

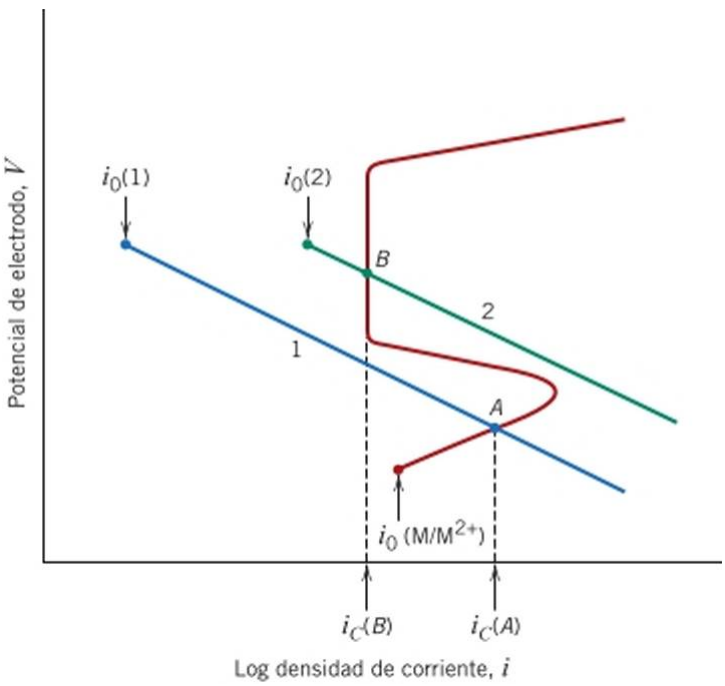



**Figura 18.13** Demostración de cómo un metal activo-pasivo puede presentar ambos comportamientos de corrosión.

punto *B,* que está dentro de la región pasiva, y corresponde a la densidad de corriente *i¿B).* La velocidad de corrosión del metal M en la disolución I es mayor que en la disolución 2 ya que $i_{(}$*(A)* es mayor que $i_{c}$*(B)* y la velocidad es proporcional a la densidad de corriente de acuerdo con la Ecuación 18.24. La diferencia de velocidades de corrosión entre las dos disoluciones pueden ser significativa (varios órdenes de magnitud) si se considera que la escala de la densidad de corriente en la Figura 18.13 es una escala logarítmica.

## 18.6 FACTORES AMBIENTALES

Factores ambientales, tales como la velocidad del flujo, la temperatura y la composición, influyen decisivamente en las características de corrosión de los materiales que están en contacto con el ambiente. Generalmente el aumento de la velocidad del flujo incrementa la velocidad de corrosión debido al efecto erosivo, como se comenta más adelante. Las velocidades de la mayoría de las reacciones químicas se incrementan al aumentar la temperatura; esto también ocurre en la gran mayoría de las reacciones de corrosión. Aumentando la concentración de las sustancias corrosivas (p. ej., iones H en ácidos) en muchas situaciones se acelera la velocidad de corrosión. Sin embargo, en materiales susceptibles de pasivarse, el aumento de las sustancias corrosivas puede resultar una transición activa-pasiva, lo que origina una considerable disminución de la corrosión.

El hechurado en frío, o la deformación plástica de los metales dúctiles, incrementan la resistencia mecánica; sin embargo, un metal hechurado en frío es más susceptible de sufrir corrosión que el mismo metal en estado recocido. Por ejemplo, los procesos de deformación se utilizan para hechura!- la cabeza y la punta de un clavo, por tanto, estas regiones son anódicas respecto a la región del cuerpo central que es catódico. Así, un hechurado diferencial de una estructura adquiere gran importancia cuando deba prestar servicio en un ambiente corrosivo.

## 18.7 TIPOS DE CORROSIÓN

Conviene clasificar la corrosión según el modo en que ésta se manifiesta. A veces la corrosión metálica se clasifica en ocho formas: uniforme, galvánica, por aireación diferencial, por picaduras, intergranular, selectiva, por erosión y corrosión bajo tensión. En esta sección se comentan brevemente las causas y procedimientos para prevenir cada una de estas formas de corrosión. La fragilización por hidrógeno, en sentido estricto, es un tipo de fallo más que un modo de corrosión; sin embargo, a menudo se produce por hidrógeno formado en reacciones de corrosión.

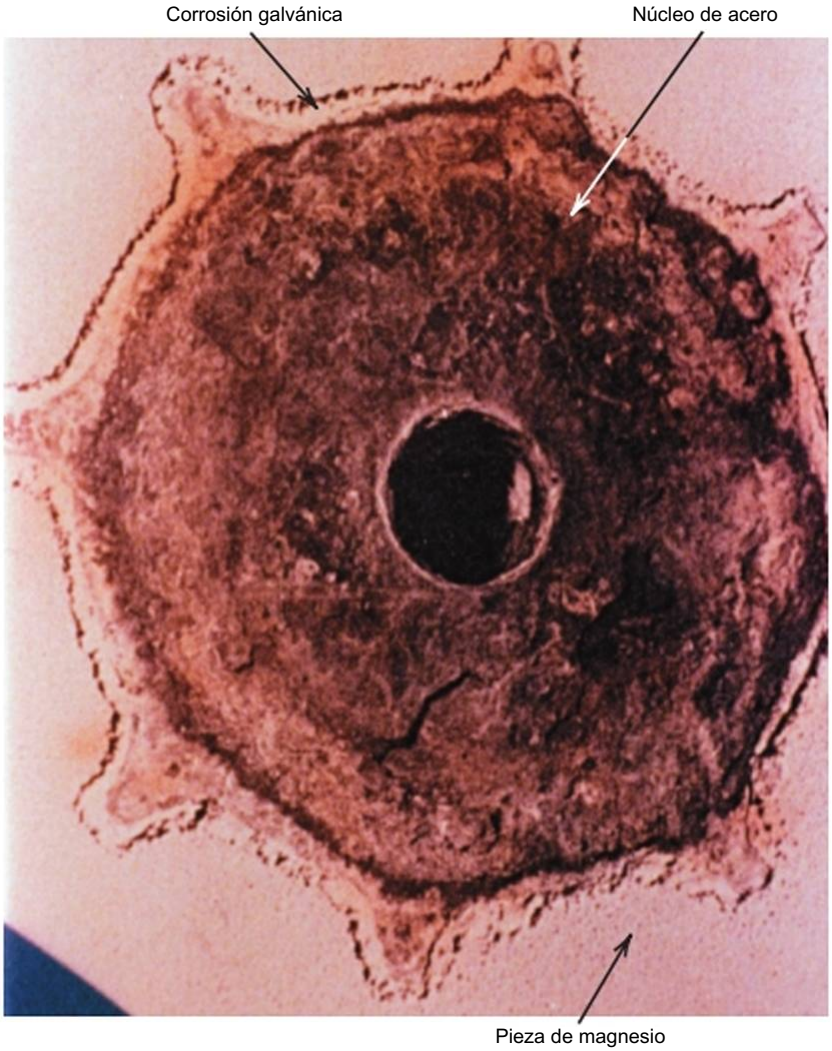
### Ataque uniforme

El ataque uniforme es una forma de corrosión electroquímica que ocurre con igual intensidad en toda la superficie expuesta y suele producir herrumbre o depósito de corrosión. A nivel microscópico, las reacciones de oxidación y de reducción se producen en lugares al azar, sobre la superficie metálica. Algunos ejemplos bien conocidos son la herrumbre del acero y del hierro y el deslustrado de las piezas de plata de una cubertería. Ésta es probablemente la forma más común de corrosión y también la menos molesta, porque se puede predecir y paliar con relativa facilidad.

### Corrosión galvánica

corrosión galvánica

La corrosión galvánica se produce cuando dos metales o aleaciones de distinta composición están conectados eléctricamente y se exponen a un electrolito. Éste es el tipo de corrosión o disolución descrita en la Sección 18.2. El metal menos noble, o el más reactivo, experimenta corrosión en un ambiente particular; el metal inerte, el cátodo, queda protegido de la corrosión. Por ejemplo, los tornillos de acero se corroen en contacto con latón en un ambiente marino; o si un tubo de cobre se une con un tubo de acero en un calentador de agua doméstico, el acero se corroe en la proximidad de la unión. Según la naturaleza de la disolución, aparecen una o más reacciones de reducción que ocurren en la superficie del material catódico, como se indica en las Ecuaciones 18.3 a 18.7. En la Figura 18.14 se muestra la corrosión galvánica.




Cortesía de LaQue Center for Corrosion Technology, Inc.

Figura 18.14 Imagen de corrosión galvánica alrededor de la entrada a una bomba de achique de un solo ciclo que se encuentra en un barco de pesca. La corrosión se ha producido entre una pieza de magnesio moldeado alrededor de un núcleo de acero.

La serie galvánica de la Tabla 18.2 indica la reactividad relativa, en agua de mar, de varios metales y aleaciones. Al poner en contacto dos aleaciones sumergidas en agua de mar, la situada en la posición inferior de la serie experimenta corrosión. Algunas aleaciones de la tabla están agrupadas en corchetes para indicar que hay poco riesgo de corrosión entre dos aleaciones del mismo corchete. Es preciso destacar que algunas aleaciones están tabuladas dos veces, como por ejemplo níquel y acero inoxidable, que están en estado activo y en estado pasivo.

La velocidad del ataque galvánico depende de la relación de las áreas del ánodo y del cátodo expuestas al electrolito. Para una determinada área catódica, un ánodo muy pequeño se corroe más rápidamente que un ánodo grande, ya que la velocidad de corrosión depende más de la densidad de corriente que de la simple intensidad (Ecuación 18.24). Por tanto, resulta una densidad de corriente mayor cuando la superficie del ánodo es pequeña respecto a la del cátodo.

La corrosión galvánica se reduce significativamente tomando las siguientes precauciones:

1. Si hay que unir dos metales distintos, elegir dos que estén situados en posiciones próximas en la serie galvánica.
2. Evitar la relación desfavorable entre las áreas ánodo-cátodo, utilizando un área anódica tan grande como sea posible.
3. Aislar eléctricamente los metales distintos del resto.
4. Conectar eléctricamente un tercer metal anódico a los otros dos, para conseguir *protección catódica,* como se comenta en la Sección 18.9.

Figura 18.15 Imagen de corrosión por aireación diferencial en las regiones cubiertas por arandelas en una placa sumergida en agua de mar. (Cortesía de LaQuc Ccnter para Corrosión Technology, Inc.).

*Autoevaluación 18.4* (a) A partir de los datos de la serie galvánica (Tabla 18.2), indicar tres metales o aleaciones que aseguren la protección galvánica del níquel en estado activo.

(b) En ocasiones, la corrosión galvánica de un par de metales en contacto se impide conectando eléctricamente un tercer metal que es anódico respecto a los otros dos. Usando la serie galvánica, seleccionar un metal que podría ser utilizado para proteger un par galvánico de cobre y aluminio.

*Autoevaluación 18.5* Citar dos ejemplos del uso beneficioso de la corrosión galvánica. *Sugerencia'.* Más adelante, en este capítulo, se indica un ejemplo.

(Respuestas en www.rcvertc.com/microsites/callister2e).

## Corrosión por aireación diferencial

La corrosión electroquímica también tiene lugar cuando la concentración iónica o de gases disueltos en una disolución electrolítica es diferente de la concentración que se da entre dos regiones de la misma pieza metálica. Así se forma una *pila de concentración y* la corrosión ocurre en los sitios de menor concentración. Un buen ejemplo de este tipo de corrosión tiene lugar en grietas y rendijas o debajo de depósitos de suciedad o de productos de corrosión, donde la disolución permanece estancada y existe un empobrecimiento localizado del oxígeno disuelto. La corrosión ocurre con frecuencia en estas zonas y se denomina corrosión por aireación diferencial (Figura 18.15). La grieta debe ser suficientemente grande para que la disolución pueda penetrar pero, no obstante, suficientemente estrecha para que exista estanqueidad; generalmente la anchura es de varias milésimas de pulgada.

**corrosión por aireación diferencial**

El mecanismo propuesto para la corrosión por aireación diferencial está esquematizado en la Figura 18.16. Una vez consumido el oxígeno dentro de la rendija, se produce la

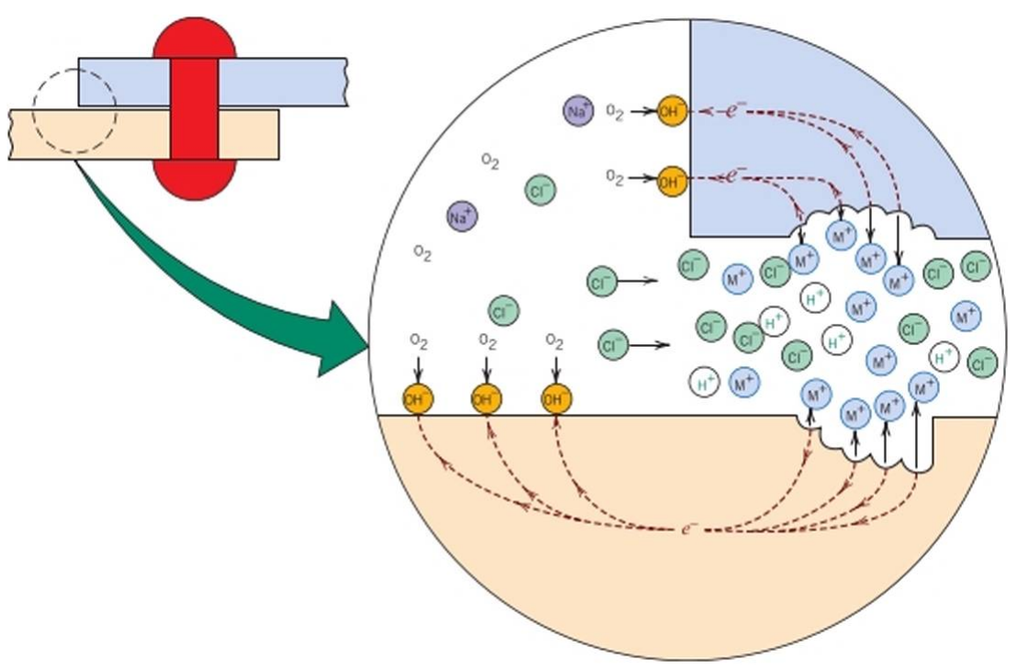



Figura 18.16 Ilustración esquemática del mecanismo de corrosión por aireación diferencial entre dos láminas atornilladas. (De M. G. Fontana. *Corrosión Engineering,* 3ª edición. Copyright © 1986 por McGraw-Hill Book Company. Reproducción autorizada).

oxidación del metal de acuerdo con la Ecuación 18.1. Los electrones formados en esta reacción electroquímica se desplazan a través del metal hasta la región externa vecina, donde intervienen en la reacción de reducción (probablemente la 18.5). En numerosos ambientes acuosos, la disolución dentro de la rendija tiene una alta concentración de iones H y CE, que son especialmente corrosivos. Muchas aleaciones que se pasivan son susceptibles de experimentar corrosión por aireación diferencial porque la película protectora a menudo se destruye mediante iones H y C1 .

La corrosión por aireación diferencial se previene utilizando uniones soldadas en lugar de uniones atornilladas o remachadas, utilizando rellenos no absorbentes si es posible, eliminando con frecuencia los depósitos acumulados y diseñando recipientes sin áreas estancadas que aseguren un completo drenaje.

## Picaduras

picadura

Las picaduras son otra forma de ataque corrosivo muy localizado en la que se forman pequeños hoyos o agujeros. Normalmente las picaduras penetran desde la superficie horizontal hacia el interior, en dirección casi perpendicular. Es un tipo de corrosión extremadamente insidioso, ya que muchas veces es indctcctablc, con muy poca perdida de material, hasta que ocurre un fallo. La Figura 18.7 muestra un ejemplo de corrosión por picaduras.

El mecanismo de la corrosión por picaduras es probablemente similar al de la corrosión por aireación diferencial, porque la corrosión transcurre dentro de la picadura, con la reducción complementaria en la superficie. Se supone que la gravedad es la causante del crecimiento hacia abajo de la picadura, porque la disolución se concentra dentro de la picadura a medida que ésta progresa hacia abajo. La picadura se inicia en un defecto superficial localizado, como una pequeña grieta o una ligera modificación de la composición. Se ha observado que las muestras con superficies pulidas presentan mayor resistencia a la corrosión por picaduras. A veces los aceros inoxidables presentan susceptibilidad a la corrosión por picaduras; sin embargo, la resistencia a este tipo de corrosión aumenta significativamente cuando se alean con un 2% de molibdeno.

*Autoevaluación 18.6* La ecuación 18.23, ¿es igualmente válida para la corrosión uniforme y para la corrosión por picaduras? ¿Por qué sí o por qué no?

(Respuesta en www.reverte.com/microsites/callister2e).

## Corrosión intergranular

corrosión intergranular

Como su nombre indica, la corrosión intergranular ocurre preferentemente a lo largo de )os límites de grano de algunas aleaciones en ambientes específicos y, como consecuencia, la muestra se desintegra a lo largo de esos límites. Este tipo de corrosión predomina en algunos aceros inoxidables, cuando se calientan a temperaturas comprendidas entre los 500 y los 800 °C durante periodos de tiempo suficientemente largos, ya que en estas condiciones son más sensibles frente al ataque intergranular. Se cree que estos tratamientos térmicos favorecen la formación de pequeñas partículas de precipitados de carburo de cromo ($Cr_{23}C_6$) por reacción entre el cromo y el carbono en el acero inoxidable. Estas partículas, como se ilustra en la Figura 18.18, se forman a lo largo de los límites de grano. Tanto el cromo como el carbono difunden hacia los límites de grano para formar los precipitados y dejan regiones empobrecidas en cromo en las proximidades del límite de grano, es decir, regiones altamente susceptibles a la corrosión.

sensibilización por soldadura

En la soldadura del acero inoxidable, la corrosión intergranular se convierte en un problema grave, denominado sensibilización por soldadura. En la Figura 18.19 se muestra este tipo de corrosión intergranular.

La prevención de la corrosión intergranular del acero inoxidable se realiza con las siguientes medidas: (1) sometiendo el material sensibilizado a un tratamiento térmico a elevada temperatura con el fin de redisolver las partículas de carburo de cromo, (2) disminuyendo el contenido de carbono por debajo del 0,03% en peso para minimizar la formación de carburos y (3) aleando el acero inoxidable con elementos, tales como niobio o titanio, que tengan mayor tendencia a formar carburos que el cromo, de modo que el Cr permanezca en solución sólida.

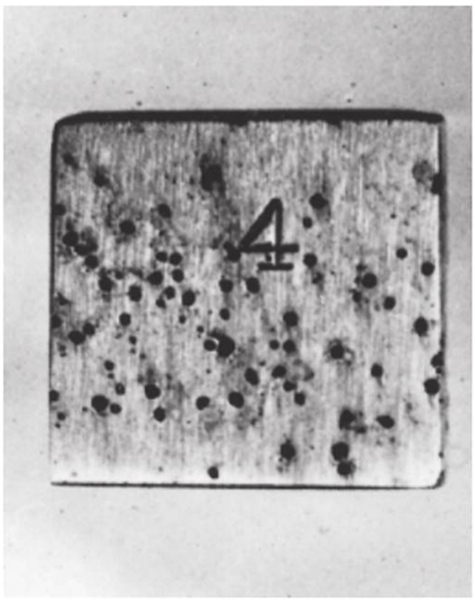



Figura 18.17 Picaduras *(pitting)* en una lámina de acero inoxidable 304 que ha estado sumergida en una disolución de ácido clorhídrico. (Cortesía de M. G. Fontana, *Corrosión Engineering,* 3ª edición. Copyright © 1986 por McGraw-Hill Book Company. Reproducción autorizada).

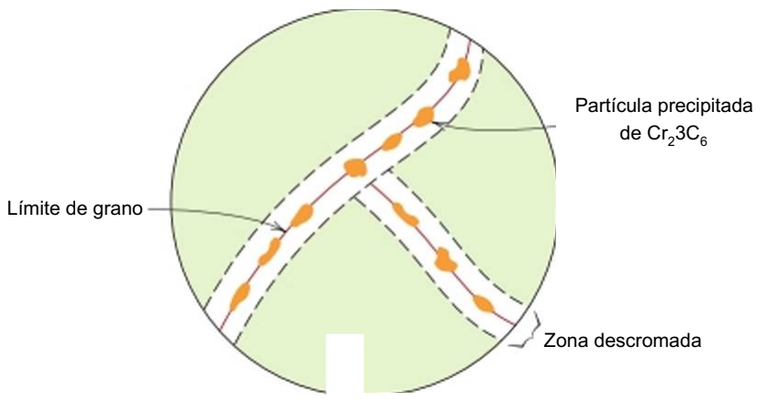


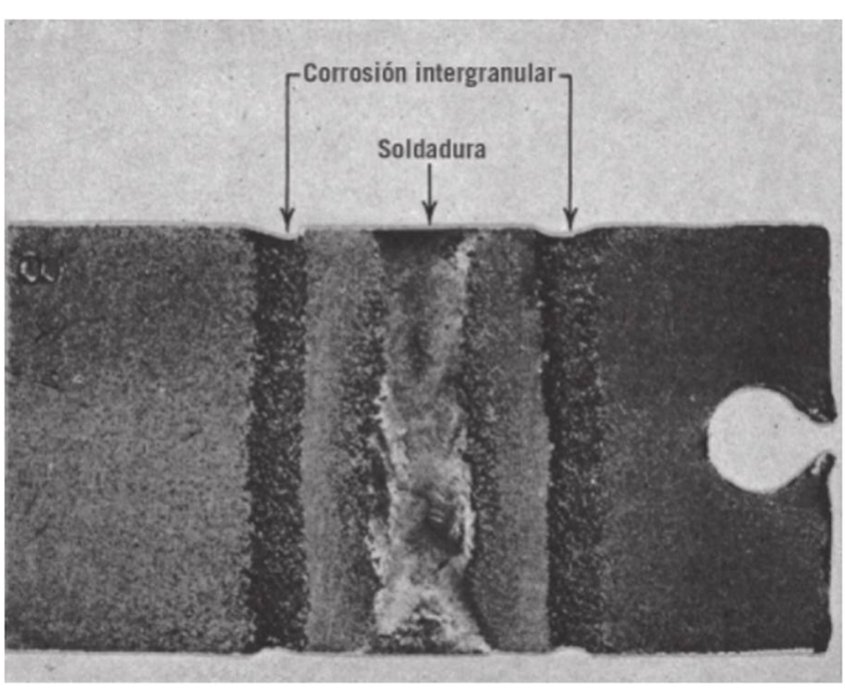

Figura 18.18 Ilustración esquemática de partículas de carburo de cromo precipitadas a lo largo de límites de grano del acero inoxidable y las zonas vecinas descromadas.

## Eliminación selectiva

**eliminación selectiva**

La eliminación selectiva, o lixiviación, o disolución selectiva, se produce cuando se elimina preferentemente un elemento de una aleación sólida monofásica por un proceso corrosivo. El ejemplo más común es el descincado del latón, que consiste en la eliminación selectiva del zinc que está aleado con cobre. Las propiedades mecánicas de la aleación empeoran significativamente ya que en la zona dcscincada queda una masa de cobre poroso. El color del material cambia del amarillo al color rojo del cobre. La eliminación selectiva también tiene lugar en otras aleaciones, ya que el aluminio, el hierro, el cobalto, el cromo y otros elementos son susceptibles de eliminación/lixiviación/disolución selectiva.

Figura 18.19 Zona afectada por el calor en un acero inoxidable. Paralelamente al cordón de soldadura se han formado surcos en el material sensibilizado por el calor de la soldadura. (De H. H. Uhlig y R. W. Rcvic, *Corrosión and Corrosión Control.* 3ª edición, Fig.2, pág. 307. Copyriht © 1985 por John Wilcy & Sons, Inc. Reproducción autorizada por John Wiley & Sons, Inc.).



## Corrosión por erosión

corrosión por erosión

Al combinar la acción del ataque químico y la abrasión mecánica o desgaste, como consecuencia del movimiento de un fluido, se origina la corrosión por erosión. Potencialmente, todas las aleaciones metálicas son susceptibles de experimentar corrosión por erosión en mayor o menor grado. Este tipo de corrosión perjudica especialmente a las aleaciones que se pasivan, formando una película superficial protectora. La acción abrasiva puede erosionar la película dejando al descubierto la superficie metálica. Si la película protectora no es capaz de autoregenerarse continua y rápidamente, la corrosión puede ser severa. Los metales blandos, tales como cobre y plomo, también son susceptibles de corrosión por erosión. Habitualmente se identifica por la aparición de surcos y ondas, en la superficie metálica, con contornos característicos de la corriente del fluido.

La naturaleza del fluido influye decisivamente en el comportamiento corrosivo. Normalmente un aumento en la velocidad del fluido se traduce en un aumento de la velocidad de corrosión. Además, se incrementa el carácter erosivo de una disolución si ésta contiene burbujas o partículas sólidas en suspensión.

La corrosión por erosión se suele presentar en tuberías, especialmente en codos, ángulos y cambios bruscos de diámetro, que son posiciones en las que el fluido cambia de dirección y pueden aparecer turbulencias. Hélices, álabes de turbina, válvulas y bombas son susceptibles de experimentar este tipo de corrosión. En la Figura 18.20 se ilustra un ejemplo de corrosión por erosión producida en un codo.

Un procedimiento para paliar la corrosión por erosión consiste en cambiar el diseño para eliminar los efectos de turbulencia. También existen materiales con elevada resistencia a la corrosión por erosión. Además, eliminando las partículas y las burbujas de la disolución, disminuye la capacidad erosiva de la misma.

## Corrosión bajo tensión

corrosión bajo tensión

La acción combinada de un esfuerzo de tracción aplicado y de un ambiente corrosivo produce corrosión bajo tensión, a menudo conocida como *fisuración por corrosión bajo tensión (stress corrosion cracking)* ya que ambos factores son necesarios. Algunos materiales potencialmente inertes en un medio corrosivo particular son susceptibles a este tipo de corrosión cuando se someten a un esfuerzo aplicado. Se forman pequeñas grietas que luego se propagan en la dirección perpendicular al esfuerzo (Figura 18.21) y, como consecuencia, se puede producir un fallo. El comportamiento de este fallo tiene las mismas características que el que se produce en materiales frágiles, aunque la aleación metálica que lo experimenta sea intrínsecamente dúctil. Además, la magnitud del esfuerzo aplicado puede ser significativamente inferior a la resistencia a la tracción. La mayoría de las aleaciones son susceptibles a corrosión bajo tensión en determinados ambientes, especialmente ante niveles moderados de esfuerzo. Por ejemplo, la mayoría de los aceros inoxidables se corroen en disoluciones con cloruros, mientras que los latones son vulnerables al exponerlos en contacto con amoníaco. La Figura 18.22 muestra un ejemplo de corrosión intergranular bajo tensiones en un latón.

El esfuerzo que genera la corrosión bajo tensión no tiene por qué ser aplicado externamente, sino que puede ser una tensión residual, resultado de un cambio súbito de temperatura y su posterior contracción o, en el caso de aleaciones bifásicas, resultado de distintos coeficientes de dilatación. Además, los productos de corrosión sólidos o gaseosos atrapados internamente pueden causar tensiones internas.

Probablemente, la mejor medida para eliminar total o parcialmente la corrosión bajo tensión consista en disminuir la magnitud del esfuerzo aplicado. Esto puede conseguirse disminuyendo la tensión externa o aumentando la sección transversal a la tensión aplicada. Otra opción es realizar un tratamiento térmico de recocido adecuado, para eliminar tensiones residuales.

## Fragilización por hidrógeno

Diversas aleaciones metálicas, específicamente algunos aceros, experimentan una reducción significativa de ductilidad y de resistencia a la tracción cuando el hidrógeno atómico

Figura 18.20 Fallo en un codo que formaba parte de un sistema de condensación de vapor. (Cortesía de Mars G. Fontana. De M. G. Fontana, *Corrosión Engineering,* 3“ edición. Copyright © 1986 por McGraw-Hill Book Company. Reproducción autorizada).

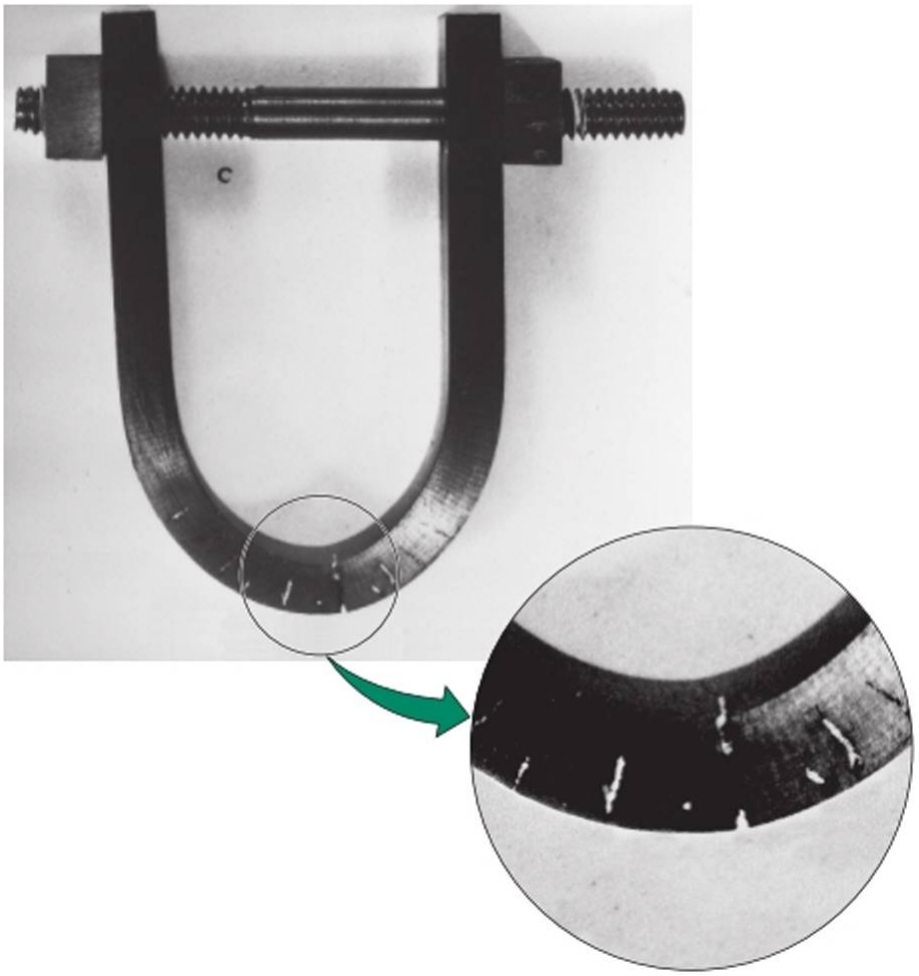


Figura 18.21 Una barra de acero doblada en forma de herradura utilizando un perno y dos tuercas. Sumergida en agua de mar, se evidencian las grietas de corrosión formadas a lo largo de la curva en las regiones en que las tensiones de tracción son mayores. (Cortesía de F. L. LaQuc. De F. L. La Que, *Marine Corrosion, Causes and Prévention.* Copyright © 1975 by John Wiley & Sons, Inc. Reproducción autorizada por John Wiley & Sons, Inc.).

fragilización por hidrógeno

(H) penetra en el material. Este fenómeno se denomina acertadamente fragilización por hidrógeno. En ocasiones se utilizan los términos *agrietamiento inducido por hidrógeno* y *agrietamiento por tensión de hidrógeno.* En sentido estricto, la fragilización por hidrógeno es un tipo de fallo; en respuesta a la tracción aplicada o a la acción de tensiones residuales, se produce fractura frágil de manera catastrófica a medida que las grietas crecen y se propagan rápidamente. El hidrógeno en su forma atómica (H, en contraposición a la forma molecular $H_2$) difunde intersticialmente a través de la red cristalina, y concentraciones tan reducidas como de varias partes por millón pueden conducir a la rotura. Por otra parte, las grietas inducidas por hidrógeno son casi siempre transgranularcs, aunque la fractura intergranular sea la correspondiente a algunos sistemas de aleación. Se han propuesto diversos mecanismos para explicar la fragilización por hidrógeno, y la mayoría se basan en la interferencia del movimiento de las dislocaciones por el efecto del hidrógeno disuelto en la red.

La fragilización por hidrógeno es similar a la corrosión bajo tensión, en la que normalmente un metal dúctil experimenta fractura frágil cuando se expone simultáneamente a un esfuerzo de tracción y a un medio corrosivo. Sin embargo, estos dos fenómenos pueden distinguirse sobre la base de sus interacciones con corrientes eléctricas aplicadas. Considerando que la protección catódica (Sección 18.9) reduce o provoca un cese de la corrosión bajo tensión, se puede dar el caso de que favorezca la iniciación o aumente la velocidad de fragilización por hidrógeno.

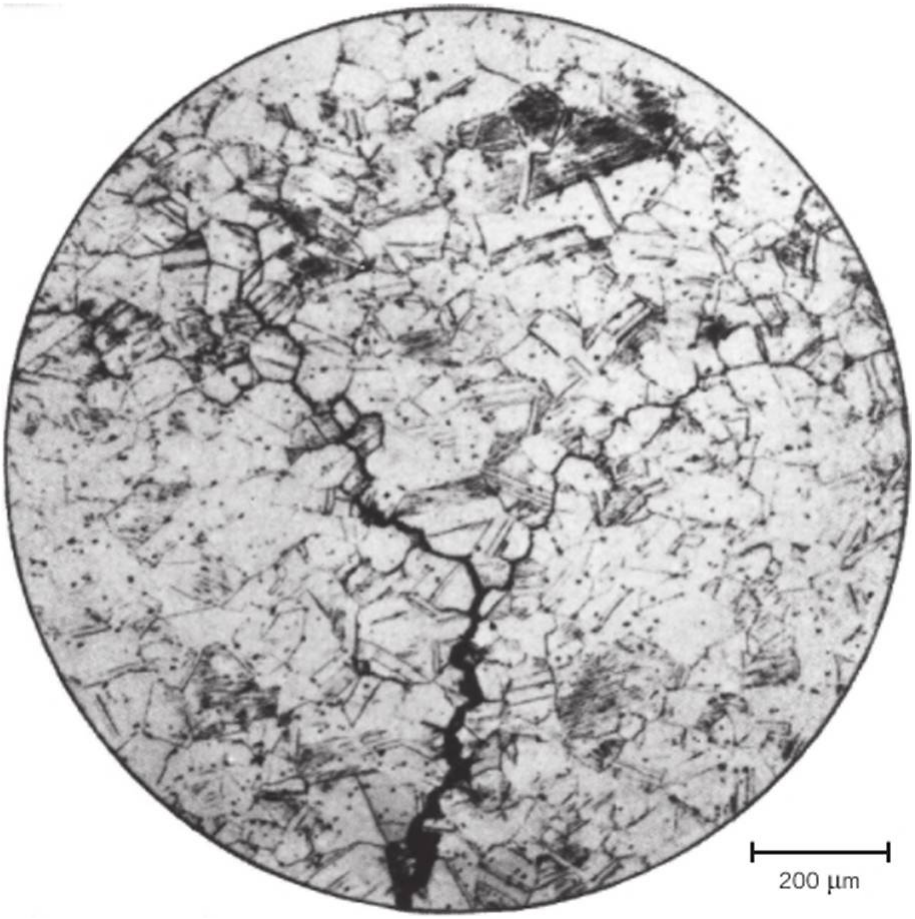



Figura 18.22 Fotomicrografía de un latón que presenta corrosión y fisuración intergranular bajo tensiones. (De H. II. Uhlig y R. W. Revie, *Corrosion and Corrosion Control,* 3ª edición, Fig. 5, p. 335 Copyright 1985 por John Wiley & Sons, Inc. Reproducción autorizada por John Wiley & Sons, Inc.).

Para que se produzca fragilización por hidrógeno, debe estar presente alguna fuente de hidrógeno, así como la posibilidad de que se formen sus especies atómicas. Situaciones en las que estas condiciones se cumplen son las siguientes: decapado' de aceros en ácido sulfúrico, galvanoplastia y atmósferas que contengan hidrógeno o compuestos que lo puedan liberar (incluido el vapor de agua) a elevada temperaturas, como tratamientos térmicos y soldaduras. Además, la presencia de los denominados venenos, como sulfuras ($U_2S$) y compuestos de arsénico, aceleran la fragilización por hidrógeno. Estas sustancias retardan la formación de hidrógeno molecular y, por tanto, aumentan el tiempo de residencia del hidrógeno atómico en la superficie de metal. El sulfuro de hidrógeno probablemente sea el veneno más agresivo, y se encuentra en los fluidos derivados del petróleo, gas natural, salmueras de pozos de petróleo y fluidos geotérmicos.

Los aceros de alta resistencia son susceptibles a la fragilización por hidrógeno y el aumento de resistencia tiende a aumentar la susceptibilidad del material. Los aceros martensíticos son especialmente vulnerables a este tipo de fallo; los bainíticos, ferríticos y esferoidíticos son más resistentes. Además, las aleaciones FCC (aceros inoxidables austeníticos y aleaciones de cobre, aluminio y níquel) son relativamente resistentes a la fragilización por hidrógeno, principalmente debido a sus inherentes altas ductilidades. Sin embargo, en las aleaciones endurecidas por deformación plástica, aumentan la susceptibilidad a la fragilización.

Entre las técnicas usadas habitualmente para reducir la probabilidad de fragilización por hidrógeno se incluyen la reducción de la resistencia a tracción de la aleación mediante tratamientos térmicos, la eliminación de la fuente de hidrógeno, el "horneado" de la aleación a una temperatura elevada para expulsar cualquier hidrógeno disuelto y la sustitución por una aleación más resistente a la fragilización.

' F.l *decapado* es un procedimiento para eliminar óxido superficial de las piezas de acero por inmersión en un recipiente con ácido sulfúrico o clorhídrico diluido y caliente.

## 18.8 CORROSIÓN AMBIENTAL

Entre los ambientes corrosivos se encuentran la atmósfera, las disoluciones acuosas, la tierra, los ácidos, las bases, los disolventes inorgánicos, las sales fundidas, los metales líquidos y, en última posición pero no por ello menos corrosivo, el cuerpo humano. En tonelaje, la corrosión atmosférica es la que origina las mayores pérdidas. La humedad que contiene oxígeno disuelto es el principal agente corrosivo, pero otras sustancias, tales como compuestos de azufre y cloruro sódico, también contribuyen. Las atmósferas marinas son altamente corrosivas por la presencia de cloruro sódico. Las disoluciones diluidas de ácido sulfúrico (lluvia ácida) en ambientes industriales causan problemas de corrosión. Los metales utilizados habitualmente en aplicaciones atmosféricas son aleaciones de aluminio, de cobre y acero galvanizado.

El agua ambiental puede estar presente en diversas composiciones y características corrosivas. El agua potable contiene oxígeno disuclto y minerales que le dan dureza. El agua de mar contiene aproximadamente 3,5% de sal (principalmente cloruro sódico), así como algunos minerales y materia orgánica. El agua de mar generalmente es más corrosiva que la potable y con frecuencia produce picaduras y corrosión por aireación diferencial. Generalmente las fundiciones de hierro, los aceros, los aluminios, los cobres, los latones y algunos aceros inoxidables son adecuados para conducciones de agua potable, mientras que los titanios, los latones, algunos bronces, aleaciones de cobre-níquel y níqucl-cromo-molibdeno son altamente resistentes en agua de mar.

La composición química de los suelos varía enormemente y la agresividad corrosiva también. Las variables, en cuanto a composición, del suelo incluyen el contenido de humedad, en oxígeno y sales, la alcalinidad, la acidez y la presencia de bacterias. Las fundiciones y los aceros al carbono laminado, con o sin recubrimientos protectores, constituyen las estructuras subterráneas más económicas.

Puesto que hay demasiados, en este texto no se tratan los ácidos, las bases y los disolventes orgánicos.

## 18.9 PREVENCIÓN DE LA CORROSIÓN

Al describir los ocho tipos de corrosión se han comentado métodos de prevención específicos. Aquí se presentan algunas técnicas más generales, que incluyen la selección de material, la disminución de la agresividad corrosiva del ambiente, el diseño, los recubrimientos y la protección catódica.

Quizá la primera y más común precaución a considerar para paliar la corrosión sea seleccionar adecuadamente el material para un determinado ambiente corrosivo. Para este fin, las referencias de corrosión estándar son útiles. En este caso, el coste puede llegar a ser un factor significativo y no siempre es económicamente posible utilizar el material que ofrece óptimas condiciones de resistencia a la corrosión, sino que a veces se deben usar otros materiales o aplicar otras medidas de protección.

Modificar la agresividad del medio, si es posible, puede también influir significativamente en la corrosión. La disminución de la temperatura o la velocidad del fluido reducen la velocidad de corrosión. A veces, un aumento o una disminución de la concentración de alguna sustancia de la disolución tienen un efecto positivo como, por ejemplo, que el metal pueda pasivarsc.

inhibidor

Los inhibidores son sustancias que, añadidas al medio en pequeñas concentraciones, disminuyen la agresividad. Un inhibidor específico depende de la aleación y del medio corrosivo. La efectividad de los inhibidores se explica mediante varios mecanismos. Algunos reaccionan con las especies químicamente activas de la disolución (como el oxígeno disuclto) y las eliminan. Otros inhibidores contienen moléculas que atacan la superficie que se está corroyendo, interfiriendo en la reacción de oxidación o de reducción, o formando un recubrimiento protector muy delgado. Normalmente se utilizan inhibidores en los sistemas cerrados, como radiadores de automoción o intercambiadores de calor.

Se han comentado ya algunos aspectos relacionados con el diseño, especialmente en corrosión galvánica, corrosión por aireación diferencial y corrosión por erosión. Además,

en caso de que el funcionamiento de la instalación o del aparato se interrumpa durante un período prolongado de tiempo, el diseño debe permitir un completo drenaje y fácil lavado. Dado que el oxígeno disuelto puede aumentar la corrosividad de muchas disoluciones, el diseño debería facilitar, si es posible, la eliminación del aire.

La corrosión se puede paliar aplicando barreras físicas en forma de películas y recubrimientos superficiales. Existe una gran diversidad de materiales metálicos y no metálicos que se utilizan como recubrimientos, que deben mantener un alto grado de adherencia, lo que indudablemente requiere de algún pretratamiento de la superficie. Los recubrimientos deben ser inertes a los ambientes corrosivos y resistentes al deterioro mecánico. Se pueden utilizar recubrimientos de cualquiera de los tres tipos de materiales principales: metales, cerámicos y polímeros.

## Protección catódica

protección catódica

La protección catódica constituye uno de los medios más efectivos para prevenir la corrosión y se puede utilizar en cualquiera de los tipos de corrosión anteriormente descritos (en algunos casos, impide completamente el desarrollo corrosivo). La oxidación o corrosión de un metal M ocurre según la reacción generalizada 18.1,

Reacción de oxidación del metal M

$$M \longrightarrow M^{n+} + ne^- \quad (18.1)$$

La protección catódica implica convertir en cátodo el metal a proteger, mediante el suministro de electrones por una fuente exterior. De este modo se invierte el sentido de la reacción anterior, es decir, se convierte en una reducción.

Una técnica de protección catódica consiste en construir un par galvánico: el metal a proteger se conecta eléctricamente con un metal más activo en un ambiente determinado. El metal más activo del par experimenta corrosión y suministra electrones, que protegen al otro metal de la corrosión. El metal oxidado se suele denominar ánodo de sacrificio. El magnesio y el zinc, situados en el extremo anódico de la serie galvánica, se utilizan habitualmente como ánodos de sacrificio. Este tipo de protección catódica, aplicado a estructuras soterradas, se ilustra en la Figura 18.23a.

ánodo de sacrificio

El proceso de *galvanización* consiste en depositar una capa de zinc en la superficie del acero por inmersión en caliente. En la atmósfera y en la mayoría de los ambientes húmedos, el zinc es anódico y protege catódicamente al acero de la corrosión si hay alguna discontinuidad en la superficie (Figura 18.24). La velocidad de corrosión del zinc será muy lenta porque la relación de las áreas de las superficies anódica/catódica es muy elevada.

Otra técnica de protección catódica consiste en aplicar una corriente forzada de electrones mediante el suministro de una fuente exterior de corriente, como se representa en la Figura 18.23Ó para un depósito soterrado. El terminal negativo de la fuente se conecta a la estructura a proteger y el otro terminal (el positivo) a un ánodo inerte enterrado en el suelo. La elevada conductividad del material de relleno origina buen contacto eléctrico entre el

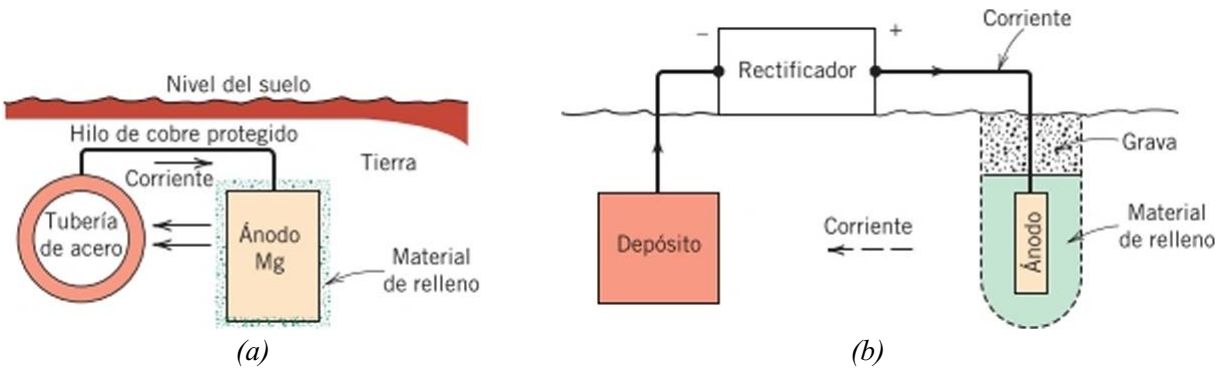



Figura 18.23 Protección catódica de (a) una tubería subterránea utilizando un ánodo de sacrificio de magnesio y (/>) depósito subterráneo utilizando corriente aplicada. (De M. G. Fontana. *Corrosión Engineering,* 3a edición. Copyright © 1986 by McGraw-Hill Book Company. Reproducida con permiso).

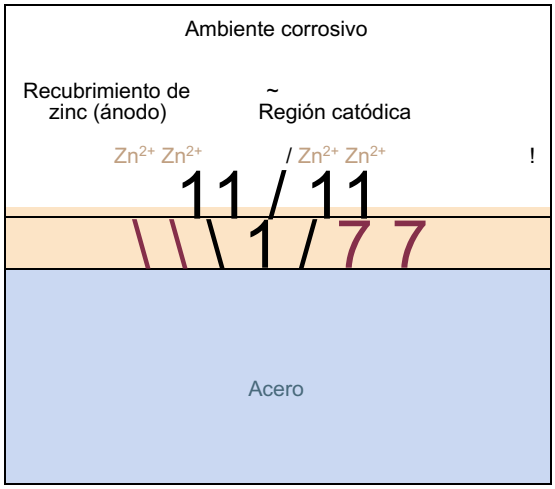



Figura 18.24 Protección galvánica del acero mediante un recubrimiento de zinc.

ánodo y la tierra. El circuito eléctrico se completa porque existe circulación de corriente entre el cátodo y el ánodo a través de la tierra. La protección catódica es de gran utilidad en la protección de calentadores de agua, depósitos y tuberías enterradas, así como en instalaciones marinas.

*Autoevaluación 18.7* Las latas de conserva se fabrican con acero rccubicrto de una delgada capa de estaño. El estaño protege al acero de la corrosión por parte de los productos alimenticios, así como de la corrosión atmosférica. Explicar brevemente cómo es posible esta protección catódica en las latas, considerando que el estaño es electroquímicamente menos activo que el acero en la serie galvánica (Tabla 18.2).

(Respuesta en w ww.reverte.com/microsites/callister2e).

## 18.10 OXIDACIÓN

En la Sección 18.2 se comenta la corrosión de los materiales metálicos en términos de las reacciones electroquímicas que tienen lugar en disoluciones acuosas. La oxidación de las aleaciones metálicas también es posible en atmósferas gaseosas, normalmente aire, al formarse capas o escamas de óxido en la superficie del metal. Este fenómeno frecuentemente se denomina *oxidación, deslustrado* o *corrosión seca.* En esta sección se comentan los posibles mecanismos de este tipo de corrosión, los tipos de capas de óxido formadas y la cinética de la formación de óxidos.

### Mecanismos

Para un metal divalcntc M la formación de una capa de óxido, igual que en la corrosión acuosa, se puede expresar con la siguiente reacción:[4]

$$M + |0_2 \text{ —> } MO \qquad (18.28)$$

Esta reacción, además, consta de las semirreacciones de oxidación y de reducción. La oxidación con formación de iones metálicos,

$$M \text{ —> } M^{2+} + 2e \qquad 18.29) \qquad \text{-)}$$

ocurre en la intercara metal-óxido. La semirreacción de reducción genera iones de oxígeno, según

$$|0_2 + 2e'' \text{ —» } O^2 \qquad 18.31) \qquad \text{-)}$$

[1] Para metales no divalentes esta reacción puede expresarse como

$$c'M + {}^{-}O_2 \text{ —> } M''O_A \qquad (18.30)$$

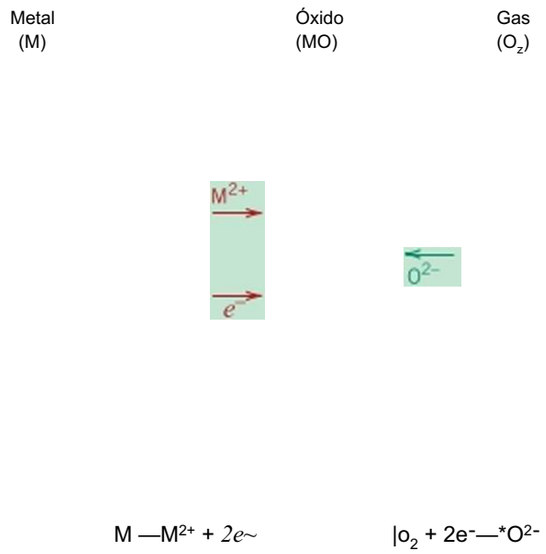



Figura 18.25 Representación esquemática de los procesos desarrollados en la oxidación gaseosa de una superficie metálica.

y tiene lugar en la intercara óxido-gas. En la Figura 18.25 se muestra un esquema del sistema metal-óxido-gas.

El crecimiento en espesor de la capa de óxido, según la Ecuación 18.28, requiere que los electrones lleguen a la intercara óxido-gas. donde tiene lugar la reacción de reducción. Además, los iones $M^2$ deben difundir hacia afuera de la intercara metal-óxido y los iones $O^2$ deben difundir hacia esta misma intercara (Figura 18.25)? De este modo la capa de óxido actúa como un electrolito, a través del cual difunden los iones, y como un circuito eléctrico que deja pasar los electrones. Además, la capa de óxido, al actuar como barrera a la difusión iónica o a la conducción eléctrica, puede proteger el metal de una oxidación rápida. La mayoría de los óxidos metálicos son eléctricamente muy aislantes.

## Tipos de óxido

La velocidad de oxidación (es decir, la velocidad de crecimiento del espesor de la película) y la tendencia de la película a proteger el metal de una posterior oxidación están relacionadas con el volumen relativo del óxido y del metal. La relación de estos volúmenes, denominada relación de Pilling-Bedworth (relación P-B), se determina mediante la siguiente expresión?

relación de Pilling-Bed worth

Relación de Pilling-Bed worth para un metal divalente, en función de las densidades y los pesos atómico/molecular del metal y el óxido

$$\text{Relación P-B} = \tag{18.32}$$

donde $A_o$ es el peso molecular (o peso fórmula) del óxido, $/1_M$ es el peso atómico del metal Y *Po y PM* son l[as] densidades respectivas del óxido y del metal. En los metales que tienen una relación P-B inferior a la unidad, la película de óxido tiende a ser porosa y no protectora porque es insuficiente para cubrir la superficie del metal. Si la relación es mayor que

[5]Alternativamente, en lugar de electrones y iones pueden difundir huecos electrónicos (Sección 19.10) y vacantes.

[6]Para los metales no divalentes, la Ecuación 18.32 se convierte en

Relación de Pilling-Bedworth para un metal que no es divalente

$$\text{Relación P-B} = \frac{}{Po} \tag{18.33}$$

donde $a$ es el coeficiente de la especie metálica en la reacción total de oxidación descrita en la Ecuación 18.30.

Tabla 18.3
Relación de Pilling-Bedworth para algunos metales y sus óxidos[3]

| Protector | | | No protector | | |
|---|---|---|---|---|---|
| **Metal** | **Óxido** | **Relación P-B** | **Metal** | **Óxido** | **Relación P-B** |
| Al | ALO., | 1,29 | K | $K_2O$ | 0.46 |
| Cu | $Cu_2O$ | 1,68 | Li | Li,0 | 0,57 |
| Ni | NiO | 1,69 | Na | $Na_2O$ | 0,58 |
| Fe | FeO | 1,69 | Ca | CaO | 0,65 |
| Be | BeO | 1,71 | Ag | AgO | 1,61 |
| Co | CoO | 1,75 | Ti | TiO, | 1,78 |
| Mn | MnO | 1,76 | U | $uo_2$ | 1,98 |
| Cr | $Cr_2O_3$ | 2,00 | Mo | $MoO_2$ | 2,10 |
| Si | $SiO_2$ | 2,14 | W | $WO_2$ | 2,10 |
| | | | Ta | $Ta_2O_5$ | 2,44 |
| | | | Nb | $Nb_2O$$ | 2,67 |

"Densidades de metales y óxidos extraídas de *Handbook of Client istiy and Physics,* 85“ edición (2004-2005).

la unidad, aparece un esfuerzo de compresión como consecuencia de la formación de la película. Si esta relación es mayor que 2, el recubrimiento continuo de óxido puede romperse y dcscohesionarse, dejando continuamente expuesta una superficie metálica nueva y desprotegida. La relación P-B ideal para la formación de una película de óxido protectora es la unidad. En la Tabla 18.3 se presentan relaciones P-B para metales que forman o no recubrimientos protectores. Debe destacarse que los metales que originan óxidos protectores tienen relaciones P-B comprendidas entre 1 y 2, mientras que los que forman óxidos no protectores tienen valores inferiores a 1 o superiores a 2. Además de la relación P-B, la resistencia a la oxidación ejercida por la película del óxido depende del grado de adherencia entre la película y el metal, de los coeficientes de dilatación térmica del metal y del óxido, de la relativamente elevada temperatura de fusión del óxido y de la buena plasticidad del óxido a elevada temperatura.

Existen varias técnicas que incrementan la resistencia a la oxidación del metal. Una de ellas es el recubrimiento con un material protector que sea resistente a la oxidación y que se adhiera bien al metal que ha de proteger. En algunos casos, la adición de elementos aleantes contribuirá a que forme una capa de óxido más adherente y protectora, generando una relación P-B más favorable o una mejora de las características de la capa.

## Cinética

La velocidad de la reacción de oxidación constituye un aspecto muy importante de la oxidación metálica. Normalmente la velocidad de reacción se determina midiendo el incremento de peso por unidad de área en función del tiempo, dado que la capa de óxido producida por la reacción suele permanecer en la superficie.

Cuando se forman óxidos no porosos y adherentes, la velocidad de corrosión está controlada por difusión iónica en la superficie metálica. En estas condiciones se establece una relación *parabólica* entre el incremento de peso por unidad de área IFy el tiempo Z, del tipo

Expresión de la velocidad parabólica para la oxidación del metal (dependencia del aumento de peso, por unidad de área, con el tiempo)

$$W^2 = K,t + K_2 \qquad (18.34)$$

donde $K_i$ y $K_2$ son constantes independientes del tiempo, a una temperatura dada. La Figura 18.26 es una representación gráfica del incremento de peso en función del tiempo. La oxidación de hierro, cobre y cobalto cumplen esta expresión de velocidad.

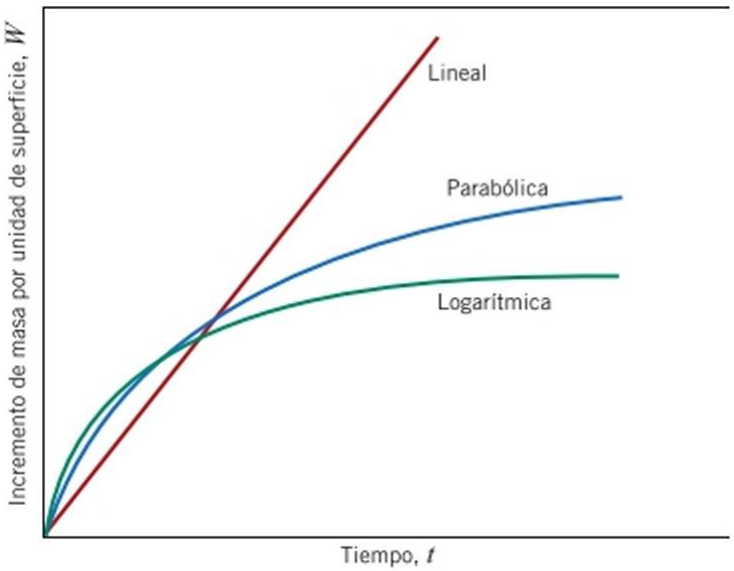



Figura 18.26 Curvas de velocidad de crecimiento de la película de oxidación para leyes lineal, parabólica y logarítmica.

La velocidad de oxidación de metales que forman óxidos porosos o exfoliables, como los que tienen una relación P-B menor que 1 o mayor que 2, cumple una ley *lineal,* es decir,

Expresión de la velocidad lineal para la oxidación de metales

$$IV = K_3 t \tag{18.35}$$

donde es una constante. En estas condiciones, el oxígeno reacciona continuamente con una superficie metálica sin proteger, ya que el óxido no actúa como barrera. Sodio, potasio y tántalo se oxidan cumpliendo esta ley de velocidad y tienen relaciones P-B significativamente distintas de la unidad (Tabla 18.3). En la Figura 18.26 está representada también una velocidad de crecimiento lineal.

En las películas de óxido muy delgadas (generalmente con espesores inferiores a 100 nm) que se forman a temperaturas relativamente bajas se observa que se cumple una tercera ley cinética de velocidad de reacción. En estas condiciones el incremento de peso en función del tiempo es *logarítmico* y cumple la siguiente expresión

Expresión de la velocidad logarítmica para la oxidación de metales

$$IV = \mathrm{K}_4 \log(\mathrm{K}_5 / + K_6) \tag{18.36}$$

De nuevo, las $K$ son constantes. Este comportamiento a la oxidación, que también está representado en la Figura 18.26, se aprecia en aluminio, hierro y cobre a temperatura casi ambiente.

# Corrosión en cerámicos

Los materiales cerámicos, compuestos de elementos metálicos y no metálicos, se puede considerar que son materiales que ya han sido corroídos. Por lo tanto, las cerámicas son excesivamente resistentes a la corrosión en la mayoría de los entornos, especialmente a temperatura ambiente. La corrosión de los materiales cerámicos generalmente transcurre como una simple disolución química, en contraste con los procesos electroquímicos de los metales ya descritos.

Generalmente se utilizan materiales cerámicos debido a su resistencia a la corrosión. Por este motivo los líquidos se almacenan en recipientes de vidrio. Las cerámicas refractarias no sólo deben ser estables y aislantes térmicos a altas temperaturas, sino que a menudo deben resistir el ataque, a elevadas temperaturas, de metales fundidos, sales, escorias y vidrios. Algunas de las nuevas tecnologías desarrolladas para convertir una forma de energía en otra, requieren temperaturas relativamente elevadas, atmósferas corrosivas y presiones superiores a la ambiental. Los materiales cerámicos suelen resistir mejor que los metales estas condiciones, sobre todo durante períodos de tiempo largos.

# Degradación de polímeros

Los materiales poliméricos también experimentan deterioro por interacciones con el ambiente aunque, para hacer referencia a estas interacciones no deseadas, se utiliza el termino degradación con preferencia al de corrosión, ya que los procesos son distintos. La degradación polimérica es fisicoquímica (implica fenómenos físicos y químicos), mientras que las reacciones de la corrosión metálica suelen ser electroquímicas. Además, en la degradación de los polímeros tienen lugar gran variedad de reacciones y de consecuencias adversas. Los polímeros se deterioran por hinchamiento y por disolución. La ruptura del enlace covalente (por energía térmica, por reacciones químicas y también por radiación) generalmente va acompañada de una disminución de la integridad mecánica. Debido a la complejidad química de los polímeros, los mecanismos de su degradación no se conocen tanto como sería deseable.

Citando brevemente dos ejemplos de degradación de polímeros, se puede comentar el caso del polietileno expuesto a oxígeno atmosférico a elevada temperatura, que experimenta disminución de propiedades mecánicas y se fragiliza; otro caso sería el del poli(cloruro de vinilo) expuesto a altas temperaturas, que se colorea aunque sus propiedades mecánicas, en estas condiciones, no se vean modificadas.

## 8.11 HINCHAMIENTO Y DISOLUCION

Cuando los polímeros son expuestos a la acción de determinados líquidos, pueden degradarse principalmente por !linchamiento y por disolución. En el hinchamiento, el líquido o soluto difunde en el polímero y se absorbe dentro de él; las pequeñas moléculas de soluto ocupan posiciones entre las macromoléculas del polímero y logran separarlas, dilatando o hinchando la muestra. Además, este incremento en la separación de las cadenas origina disminución de la fuerza de enlaces secundarios (enlaces intermoleculares) y, como consecuencia, el material se vuelve más blando y más dúctil. El soluto líquido también disminuye la temperatura de transición vitrea y, si ésta disminuye por debajo de la temperatura ambiente, el material que antes era fuerte, se convierte en gomoso y débil.

El hinchamiento se puede considerar como un proceso parcial de disolución en el que hay sólo solubilidad limitada del polímero en el disolvente. La disolución, que tiene lugar cuando el polímero es completamente soluble, puede considerarse como la continuación del hinchamiento. La probabilidad de que ocurra hinchamiento o disolución suele aumentar cuanto mayor es el parecido entre la estructura química del disolvente y la del polímero. Por ejemplo, muchas gomas (cauchos) de hidrocarburos absorben rápidamente hidrocarburos líquidos como la gasolina. Las Tablas 18.4 y 18.5 indican las respuestas de diversos materiales poliméricos frente a disolventes orgánicos.

Las características del hinchamiento y de la disolución están influidas por la temperatura y por la estructura molecular. En general, el aumento del peso molecular, el incremento de los grados de entrecruzamiento y de cristalinidad y la disminución de la temperatura, reducen este proceso de deterioro.

En general, los polímeros son más resistentes que los metales a los ataques con disoluciones ácidas y alcalinas. Por ejemplo, el ácido fluorhídrico (HF) corroe muchos metales c incluso disuelve el vidrio, por este motivo se guarda en botellas de plástico. Las Tablas 18.4 y 18.5 también proporcionan comparaciones cualitativas del comportamiento de varios polímeros en estas disoluciones. El politetrafluoretileno (y otros fluorocarbonos) y el polietereter-cetona tienen una extraordinaria resistencia al ataque químico de ambos tipos de disoluciones.

*Autoevaluación 18.8* Desde el punto de vista molecular, explicar por qué el aumento de la reticulación y la cristalinidad de un material polimèrico mejoran su resistencia a la hinchazón y a la disolución. ¿Seria de esperar que la reticulación o la cristalinidad tuviesen mayor influencia? Justificar la respuesta. *Sugerencia:* Consultar las secciones 4.13 y 5.7.

(Respuesta en www.reverte.com microsites/callisterZe).

Tabla 18.4 Resistencia a la degradación para una selección de materiales plásticos en diversos ambientes[3]

| Material | Ácidos no oxidantes (20% H.SOJ | Ácidos oxidantes (10% HNO,) | Solución salina acuosa (NaCI) | Álcalis acuosos (NaOH) | Disolventes polares ($CJH_5OH$) | Disolventes no polares ($C_6H_6$) | Agua |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Politetrafluoretileno (PTFE) | S | S | S | S | S | S | S |
| Nylon 6,6 | 1 | 1 | S | S | C | S | S |
| Policarbonato (PC) | C | I | S | I | S | I | S |
| Poliéster (PS) | C | C | S | C | C | I | S |
| Polietereter-cetona (PEEK) | S | S | S | S | S | S | S |
| Polietileno de baja densidad (LDPE) | S | C | S | — | S | C | S |
| Polietileno de alta densidad (I1DPE) | S | C | S | — | S | C | S |
| Poli(tereftalato de etileno) (PET) | S | C | S | S | S | S | S |
| Poli(óxido de fenileno) (PPE) | S | C | S | S | S | I | S |
| Polipropileno (PP) | S | C | S | S | S | C | S |
| Poliestircno (PS) | S | C | S | S | S | 1 | S |
| Poliuretano | C | I | S | C | I | C | S |
| Resina epoxi | S | I | S | S | S | S | S |
| Si !icona | C | I | S | S | S | C | S |

"S = satisfactorio; C = cuestionable; I = insatisfactorio.

Fuente: Adaptación de R. B. Seymour, *Polymers for Engineering Applications,* ASM International. Materials Park, OH, 1987.

Tabla 18.5 Resistencia a la degradación para una selección de materiales elastoméricos en diversos ambientes[3]

| Material | Envejecimien-to a la luz del sol | Oxidación | Degradación por ozono | Álcali diluido/ concentrado | Ácido diluido/ concentrado | Desengrasantes, hidrocarburos clorados | Hidrocarburos alifáticos, queroseno, etc. | Grasas vegetales o animales |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Poliisoprcno (natural) | D | B | NR | A/C-B | A/C-B | NR | NR | D-B |
| Poliisoprcno (sintético) | NR | B | NR | C-B/C-B | C-B/C-B | NR | NR | D-B |
| Butadieno | D | B | NR | C-B/C-B | C-B/C-B | NR | NR | D-B |
| Estireno-butadieno | D | C | NR | C-B/C-B | C-B/C-B | NR | NR | D-B |
| Neopreno | B | A | A | A/A | A/A | D | C | B |
| Nitrilo (alto) | D | B | C | B/B | B/B | C-B | A | B |
| Silicona (polisiloxano) | A | A | A | A/A | B/C | NR | D-C | A |

"A = excelente. B = bueno, C = razonable, O = usar con precaución, NR = no recomendable.

Fuente: *Compound Selection and Service Guide,* Seals Eastern. Inc., Red Bank. NJ, 1977.

## 18.12 ROTURA DEL ENLACE

escisión

Los polímeros también se degradan por el proceso denominado escisión (separación o rotura de los enlaces de las cadenas moleculares). Esto origina una separación de los segmentos de las cadenas en el punto de escisión y una disminución del peso molecular. Algunas de las propiedades físicas y químicas de los polímeros se ven muy afectadas, de manera adversa, a causa de este tipo de degradación, ya que, como se comenta en el Capítulo 15, varias propiedades de los materiales polimcricos, como la resistencia mecánica y la resistencia al ataque químico, dependen del peso molecular. La rotura del enlace se origina por exposición a la radiación o al calor y por reacción química.

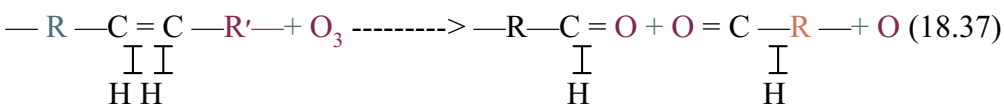
### Efectos de la radiación

Algunos tipos de radiación (haz de electrones, rayos X, rayos /?, rayos *y* y radiación ultravioleta) poseen suficiente energía como para penetrar en las muestras polimcricas c interaccionar con los átomos o los electrones de los componentes. Una reacción a esta radiación es la *ionización,* en la que una radiación elimina un electrón de un orbital de un átomo específico y convierte el átomo en ion cargado positivamente. Como consecuencia, uno de los enlaces covalcntes asociados con ese átomo específico se rompe y hay una redistribución de átomos o grupos de átomos en este punto. La rotura de un enlace conduce a la escisión o al cntrccruzamicnto en el lugar de la ionización, dependiendo de la estructura química del polímero y de la dosis de radiación. El polímero se protege del efecto de la radiación ultravioleta agregando estabilizantes (Sección 17.13). Actualmente, el mayor daño causado a los polímeros por radiación se debe a la irradiación ultravioleta (UV). Después de una exposición prolongada, la mayoría de los films poliméricos se vuelven frágiles, se decoloran, se fragilizan y se rompen. A modo de ejemplo, las tiendas de camping se rasgan, los cuadros de mando se agrietan y las ventanas de plástico se enturbian. Los problemas de radiación son más graves para determinadas aplicaciones como, por ejemplo, los polímeros de vehículos espaciales que deben resistir a la degradación después de la exposición prolongada a la radiación cósmica. Del mismo modo, los polímeros utilizados en reactores nucleares deben resistir altos niveles de radiación nuclear. El desarrollo de materiales poliméricos que pueden soportar estos ambientes extremos es un reto constante.

No todas las consecuencias de la radiación son negativas. El entrecruzamiento, necesario para alcanzar un comportamiento mecánico y unas características de resistencia a la degradación, se induce por radiación. Por ejemplo, la radiación y se utiliza industrialmente para entrecruzar el polictilcno, lo que aumenta su resistencia al ablandamiento y a la fluencia a elevada temperatura; este proceso también se realiza en productos ya fabricados.

### Efecto de las reacciones químicas

El oxígeno, el ozono y otras sustancias pueden originar o acelerar la escisión por reacción química. Este efecto es especialmente importante en el caucho vulcanizado, que tiene cadenas moleculares con átomos de carbono unidos mediante dobles enlaces, expuesto al ozono ($O_3$) atmosférico. La reacción de escisión se puede representar por




(18.37)

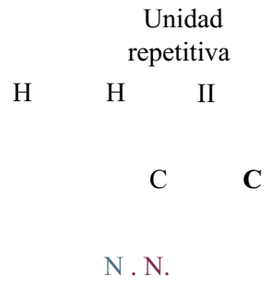
donde la cadena se ha separado por el doble enlace. R y R' representan grupos de átomos enlazados a la cadena que no han sido afectados durante la reacción. Si el caucho está en estado no tensionado, generalmente se forma una película superficial que protege el material de una posterior reacción. Sin embargo, cuando el material está sometido a un esfuerzo de tracción se forman grietas y hendiduras que crecen en la dirección perpendicular al esfuerzo y el material puede romperse. Éste es el motivo por el cual las paredes laterales de caucho de los neumáticos de bicicleta desarrollan grietas a medida que envejecen. Aparentemente estas grietas son el resultado de un gran número de escisiones inducidas por el ozono. La degradación química es un problema particular para los po-

limeros utilizados en zonas con altos niveles de contaminantes atmosféricos, tales como la contaminación *(smog)* y el ozono. Los elastómeros de la Tabla 18.5 están clasificados según su resistencia a la degradación por exposición al ozono. Muchas de estas reacciones de escisión de cadena implican grupos reactivos denominados *radicales libres.* Los estabilizantes (Sección 17.13) se pueden añadir a polímeros para protegerlos de la oxidación, ya que reaccionan con el ozono para consumirlo o bien reaccionan con los radicales libres para eliminarlos antes de que puedan infligir daño.

### Efectos térmicos

La degradación térmica consiste en la escisión de cadenas moleculares a elevadas temperaturas. Una consecuencia de esto es que algunos polímeros experimentan reacciones químicas que producen especies gaseosas. Estas reacciones se evidencian por la pérdida de peso del material. La estabilidad térmica de los polímeros es una medida de su resistencia a esta temperatura y se relaciona principalmente con la magnitud de las energías de enlace entre los diferentes componentes de un polímero: las energías más elevadas corresponden a los materiales más estables térmicamente. Por ejemplo, el valor del enlace C-F es mayor que el del enlace C- H, que, a su vez, es mayor que el del enlace C-Cl. Los fluorocarbonos, que tienen enlaces C-F, figuran entre los materiales poliméricos de mayor resistencia térmica y pueden utilizarse a temperaturas relativamente elevadas. Sin embargo, debido al débil enlace C-CI, cuando el poli(cloruro de vinilo) se calienta a 200 °C, aunque sea por unos minutos, se decolora y genera grandes cantidades de HC1 que acelera la descomposición continuada. Los estabilizantes (Sección 17.13) como ZnO pueden reaccionar con HC1, proporcionando una mayor estabilidad térmica para el poli(cloruro de vinilo).

Algunos de los polímeros térmicamente más estables son los polímeros de escalera,[7] que tienen estructuras del tipo




y son tan estables térmicamente que una tela tejida de un material de este tipo puede ser calentada directamente a la llama, sin degradación. Se utilizan polímeros de este tipo, en lugar de amianto, para fabricar guantes resistentes a alta temperatura.

## 18.13 DEGRADACION POR EXPOSICION A LA INTEMPERIE

Numerosos materiales poliméricos en servicio están expuestos al exterior. El deterioro resultante se denomina *degradación por exposición a la intemperie,* que a menudo resulta ser una combinación de varios procesos distintos. En estas condiciones el deterioro es principalmente consecuencia de la oxidación iniciada por la radiación ultravioleta del sol. Algunos polímeros, como la celulosa y el nylon, también absorben agua, lo que disminuye su dureza y su tenacidad. La resistencia a la degradación por exposición a la intemperie de los polímeros es muy dispar. Los fluorocarbonos son inertes a la degradación a la intemperie, mientras que el poli(cloruro de vinilo) y el polietileno son susceptibles a este deterioro.

La estructura de la cadena de un *polímero de escalera* consta de dos conjuntos de enlaces covalentes que están entrecruzados en toda su longitud.

*Autoevaluación 18.9* Indicar tres diferencias entre corrosión metálica y cada uno de los siguientes términos:

(a) corrosión de cerámicos
(b) degradación de polímeros

(Respuesta en www.reverte.com inicrositcs/callistci2-c).

## RESUMEN

**Consideraciones electroquímicas**

- La corrosión metálica generalmente es electroquímica e implica reacciones de oxidación y de reducción.
  - La oxidación es la pérdida de electrones de valencia de un átomo de un metal y se produce en el ánodo; el metal se convierte en un ion y pasa a la disolución o forma un compuesto insoluble.
  - Durante la reducción (que se produce en el cátodo) los electrones se transfieren a otra especie química. El carácter de la corrosión ambiental determina las posibles reacciones de reducción.
- Los pares galvánicos indican que no todos los metales se oxidan con la misma facilidad.
  - En un electrolito, un metal (ánodo) se corroe, mientras en el otro metal (cátodo) ocurre una reacción de reducción.
  - La magnitud del potencial eléctrico generado entre ánodo y cátodo indica la fuerza impulsora de la reacción de corrosión.
- Las series fem estándar y galvánica son clasificaciones de los materiales metálicos en base a su tendencia a la corrosión cuando están unidos a otros metales.
  - La clasificación en la serie fem estándar se basa en la magnitud del voltaje cuando la pila normal de un metal se une con el electrodo normal de hidrógeno a 25 °C.
  - La serie galvánica indica la reactividad relativa de los metales y aleaciones en agua de mar.
- Los potenciales de las scmipilas en las series de fem estándar son parámetros termodinámicos válidos sólo en el equilibrio. Los sistemas en corrosión no están en equilibrio. Además, las magnitudes de estos potenciales no proporcionan indicios de las velocidades de las reacciones de corrosión.

**Velocidad de corrosión**

- La velocidad de corrosión se puede expresar como la velocidad de penetración de la corrosión; es decir, la pérdida de espesor de material por unidad de tiempo (VPC) se determina empleando la Ecuación 18.23. Las unidades más empleadas para expresar este parámetro son milésimas de pulgada *(mils)* por año y milímetros por año.
- De modo alternativo, la velocidad de corrosión es proporcional a la densidad de corriente asociada con la reacción electroquímica, de acuerdo con la Ecuación 18.24.

**Predicción de la velocidad de corrosión**

- Los sistemas, cuando se corroen, experimentan polarización o desplazamiento del potencial de electrodo a partir del valor del equilibrio; la magnitud de este desplazamiento se denomina *sobrevoltaje.*
- La velocidad de corrosión de una reacción está limitada por la polarización, que puede ser de dos tipos: activación y concentración.
  - La polarización por activación se refiere a sistemas en los que se determina la velocidad de corrosión por la etapa donde la velocidad es más lenta. Para la polarización por activación, un gráfico de sobrcvoltajc frente al logaritmo de la densidad de corriente aparecerá como se muestra en la Figura 18.7.
  - La polarización por concentración prevalece cuando la velocidad de corrosión está limitada por la difusión en la disolución. Cuando se representa gráficamente el sobrcvoltajc frente al logaritmo de la densidad de corriente, aparecerá una curva como la que se muestra en la Figura 18.9«.

- La velocidad de corrosión de una reacción particular se calcula, utilizando la Ecuación 18.24, a partir de la densidad de corriente asociada al punto de intersección de las gráficas de polarización de la oxidación y de la reducción.

**Pasividad**

- Algunos metales y aleaciones se pasivan y pierden su reactividad química cuando se exponen a determinados ambientes. Se supone que este fenómeno implica la formación de una delgada película protectora de óxido. Los aceros inoxidables y las aleaciones de aluminio presentan este tipo de comportamiento.
- La gráfica en forma de S del potencial electroquímico frente al logaritmo de la densidad de corriente de las aleaciones (Figura 18.12) explica el comportamiento activo-pasivo. Las intersecciones de esta gráfica con las curvas de polarización de reducción en las regiones activa y pasiva, corresponden a velocidades de corrosión altas y bajas, respectivamente (Figura 18.13).

**Tipos de corrosión**

- La corrosión metálica se suele clasificar en nueve tipos diferentes:
  - Ataque uniforme. El grado de corrosión es aproximadamente uniforme sobre toda la superficie expuesta.
  - Galvánica. La corrosión se produce cuando dos metales o aleaciones diferentes están en contacto (eléctricamente) dentro de una disolución de electrolito.
  - Aireación diferencial. La corrosión se produce en grietas u otras áreas en las que se localiza el agotamiento de oxígeno.
  - Picadura. Es un tipo de corrosión localizada en la que los hoyos o agujeros se forman en la parte superior de superficies horizontales.
  - Corrosión intergranular. La corrosión se produce preferentemente a lo largo de los limites de grano de metales/aleaciones específicos (p. ej., algunos aceros inoxidables).
  - Eliminación selectiva. Situación en la que un elemento/constituyente de una aleación es eliminado selectivamente por acción corrosiva.
  - Erosión-corrosión. Acción combinada de ataque químico y desgaste mecánico como consecuencia del movimiento de un fluido.
  - Corrosión bajo tensión. Formación y propagación de grietas (y posible rotura) como resultado de los efectos combinados de corrosión y la aplicación de una tensión de tracción.
  - Fragilización por hidrógeno. Reducción significativa de la ductilidad asociada a la penetración de hidrógeno atómico en un metal/aleación.

**Prevención de la corrosión**

- Se pueden considerar diversas medidas para prevenir o paliar la corrosión. Estas incluyen selección de materiales, alteraciones ambientales, utilización de inhibidores, cambios de diseño, recubrimientos y protección catódica.
- La protección catódica implica convertir el metal a proteger en cátodo, mediante el suministro de electrones por una fuente externa.

**Oxidación**

- La oxidación de los materiales metálicos por acción electroquímica también es posible en seco, en atmósferas gaseosas.
- Si el volumen del metal consumido y el de la película de óxido son similares, se forma una película de óxido superficial que actúa a modo de barrera para una posterior oxidación; es decir, si la reacción de Pilling-Bedworth (Ecuaciones 18.32 y 18.33) es aproximadamente la unidad.
- La cinética de la formación de la película de óxido se adapta a una ley de velocidad parabólica (Ecuación 18.34), lineal (Ecuación 18.35) o logarítmica (Ecuación 18.36).

**Corrosión en cerámicos**

- Los materiales cerámicos, resistentes a la corrosión de manera inherente, se utilizan frecuentemente a elevadas temperaturas o en ambientes extremadamente corrosivos.

**Degradación de polímeros**

- Los materiales poliméricos se deterioran por procesos no corrosivos. Las largas exposiciones en líquidos originan degradación por hinchamiento y disolución.
  - En el hinchamiento las moléculas de soluto se introducen entre la estructura molecular del polímero.
  - La disolución tiene lugar cuando el polímero es completamente soluble en el líquido.

- La *escisión* o rotura de los enlaces de la cadena molecular puede ser inducida por radiación, reacción química o calor. De esta acción resulta una disminución de peso molecular y el deterioro de las propiedades físicas y químicas del polímero.

## Términos y conceptos importantes

Ánodo
Ánodo de sacrificio
Cátodo
Corrosión
Corrosión bajo tensión
Corrosión galvánica
Corrosión intergranular
Corrosión por aireación diferencial
Corrosión por erosión
Degradación
Electrolito
Eliminación selectiva
Escisión
Fragilización por hidrógeno
Inhibidor
Molaridad
Oxidación
Pasividad
Picadura
Polarización
Polarización por activación
Polarización por concentración
Protección catódica
Reducción
Relación de Pilling-Bedworth
Scmipila estándar
Sensibilización por soldadura
Serie de fuerzas electromotrices (fem)
Serie galvánica
Velocidad de penetración de la corrosión (VPC)

## REFERENCIAS


*ASM Handbook.* Vol. 13/\, *Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection,* ASM International. Materials Park. OH, 2003.

*ASM Handbook.* Vol. I3B. Gwrawoii.· *Materials.* ASM International. Materials Park. OH. 2005.

*ASM Handbook.* Vol. I3C, *Corrosion: Environments and Industries,* ASM International. Materials Park. OH. 2006.

Craig. B. D. y D. Anderson (Editors). *Handbook of Corrosion Data.* 2nd edition. ASM International. Materials Park. OH. 1995.

Gibala. R. y R. F. Hehemann. *Hydrogen Embrittlement and Stress Corrosion Cracking.* ASM International, Materials Park. OH. 1984.

Jones. D. A.. *Principles and Prevention of Corrosion.* 2nd edition. Pearson Education. Upper Saddle River. NJ. 1996.

Marcus. P. (Editor). *Corrosion Mechanisms in Theory and Practice,* 3rd edition. CRC Press. Boca Raton. FL. 2011.

Revie. R. W. y H. H. Uhlig, *Corrosion and Corrosion Control,* 4th edition. Wiley. Hoboken. NJ. 2008.

Revie, R. W.. (Editor), *Uhlig's Corrosion Handbook.* 3rd edition. Wiley, Hoboken, NJ. 2011.

Roberge, P. R.. *Corrosion Engineering: Principles and Practice,* McGraw-Hill. New York. 2008.

Roberge, P. R.. *Handbook of Corrosion Engineering,* 2nd edition. McGraw-Hill, New York. 2012.

Schweitzer. P. A.. *Atmospheric Degradation and Corrosion Control.* CRC Press. Boca Raton. FL, 1999.

Schweitzer. P. A. (Editor), *Corrosion Engineering Handbook.* 2nd edition. CRC Press. Boca Raton. FL. 2007. Three-volume set.

Talbot. E. J. y D. R. Talbot. *Corrosion Science and Technology.* 2nd edition. CRC Press. Boca Raton. FL. 2007.


## CUESTIONES Y PROBLEMAS

### *Consideraciones electroquímicas*

**18.1** **(a)** Explicar brevemente la diferencia entre reacciones electroquímicas de oxidación y reducción.
**(b)** ¿Qué reacción ocurre en el ánodo y cuál en el cátodo?

**18.2** **(a)** Escribir las posibles semirreacciones de oxidación y de reducción que ocurren al sumergir magnesio en cada una de las siguientes disoluciones: (i) IIC1, (ii) disolución de HC1 con oxígeno disuelto, (iii) disolución de HCI con oxigeno y iones $Fe^2$ disueltos.
**(b)** ¿En cuál de estas disoluciones el magnesio se oxida más rápidamente? ¿Por que?

**18.3** Demostrar que
**(a)** el valor de en la Ecuación 18.19 es 96500 C/mol y
**(b)** a 25 °C (298 K),

$$\frac{RT}{ri\&}\ln x = \frac{0{,}0592,}{n}\log.r$$

18.4 (a) Calcular el voltaje de una pila electroquímica que consiste en cadmio puro sumergido en una disolución 2 * 10 ' M de iones $Cd^2$ y hierro puro en una disolución 0,5 M de iones $Fe^{2'}$ a 30 °C.

(b) Escribir las reacciones electroquímicas espontáneas.

18.5 Se utilizan electrodos de zinc puro para construir una pila de concentración $Zn/Zn^{2}$‘. La concentración del $Zn^2$ de una semipila es de 1,0 M y la de la otra $10^{2}$ M. ¿Cuál es el voltaje generado? ¿Qué electrodo se oxida? Si no se genera voltaje, explicar el resultado.

18.6 Una pila electroquímica está compuesta por electrodos de cobre y de plomo puros sumergidos en disoluciones de sus respectivos iones divalentes. Si en la concentración 0,6 M de $Cu^{2+}$, el plomo se oxida al potencial 0,508 V, calcular la concentración de iones $Pb^2$ a la temperatura de 30 °C.

18.7 Se construye una pila de modo que el electrodo de Ni puro esté en contacto con una disolución que contiene iones $Ni^{2}$‘ a una concentración $5^{x}10^{1}$ M. La otra semipila consiste en un electrodo de Fe puro sumergido en una disolución de iones $Fe^{2}$* que tienen una concentración 0,3 M. ¿A qué temperatura se genera un potencial de +0,140 V?

18.8 Predecir la posibilidad de corrosión en los siguientes pares de aleaciones acoplados y sumergidos en agua de mar; si la corrosión es probable, indicar qué metal o aleación se corroe.

(a) Aluminio y magnesio

(b) Zinc y un acero bajo en carbono

(c) Latón (60% Cu-Zn 40% en peso) y Monel (70% Ni-30% en peso de Cu)

(d) Titanio y acero inoxidable 304

(c) Fundición y acero inoxidable 316

18.9 (a) A partir de la serie galvánica (Tabla 18.2), citar tres metales o aleaciones que protejan galvánicamente al acero inoxidable 304 en estado activo.

(b) A veces la protección contra la corrosión consiste en establecer un contacto eléctrico entre los dos metales del par y un tercer metal que actúa de ánodo. Utilizando la serie galvánica, nombrar un metal capaz de actuar de ánodo en el par cobre-aluminio, como se indica en el apartado (b) de la Autoevaluación 18.4.

### *Velocidad de corrosión*

18.10 Demostrar que la constante $K$ de la Ecuación 18.23 tiene valores de VPC de 87,6 en unidades mm/año.

18.11 Una lámina de unos 62,5 $cm^2$ de un acero al carbono sumergida en agua de mar ha experimentado, debido a la corrosión, una pérdida de masa de 2,8 kg. Suponiendo una velocidad de penetración por la corrosión de 5,1 mm/año, calcular el tiempo de inmersión en años. La densidad del acero es de 7,9 g/cm\

18.12 Una lámina gruesa de acero de 440 $cm^2$ expuesta al aire del mar durante un año ha perdido 880 g de masa debido a la corrosión. ¿Cuál es la velocidad de corrosión en mm/año?

18.13 Demostrar que la VPC se relaciona con la densidad de corriente / ($A/cm^2$) mediante la expresión

$$VPC = \frac{}{np} \qquad (18.38)$$

donde $K$ es una constante, $A$ es el peso atómico del metal que se corroe, $n$ es el número de electrones asociados con la ionización de cada átomo metálico y $p$ es la densidad del metal.

### *Predicción de ¡a velocidad de corrosión*

18.14 (a) Indicar la principal diferencia entre polarizaciones de activación y por concentración

(b) ¿En qué condiciones la velocidad de corrosión está controlada por la polarización por activación?

(c) ¿En qué condiciones la velocidad de corrosión está controlada por la polarización por concentración?

18.15 (a) Describir el fenómeno de equilibrio dinámico y su aplicación a las reacciones electroquímicas de oxidación y de reducción.

(b) ¿Qué es la densidad de corriente de intercambio?

18.16 El plomo experimenta corrosión en disolución ácida según la siguiente reacción

$$Pb + 2H^+ \longrightarrow Pb^{2+} + H_2$$

Las velocidades de las semirreacciones de oxidación y de reducción están controladas por polarización por activación.

(a) Calcular la velocidad de oxidación del Pb (en $mol/cm^2$ s) con los datos de polarización por activación siguientes:

| Para plomo | Para hidrógeno |
|---|---|
| $r_{(Ph}$^0,126-"V | *ur/H,)0"V |
| $i_0$ = 2 x $10^9$ A/cm$^2$ | $z_0$ = 1.0 X 1 $O^{8-}$ A/cm$^2$ |
| A = +0,12 | £ = -0,10 |

(b) Calcular el valor del potencial de corrosión.

**18.17** Se quiere determinar la velocidad de corrosión de un cierto metal divalente M en una disolución ácida (II ). Se conocen los siguientes datos, correspondientes al metal y a la disolución:

| Para metal M | Para hidrógeno |
|---|---|
| *W) = "<M7V | ^O,)=0V |
| $/_0$ = 5 x $10^{10}$ A/cm$^2$ | $i_0$ = 2 x $10^9$ A/cm$^2$ |
| /? = "<"0,15 | £ = -0,12 |

**(a)** Suponiendo que la polarización por activación controla las reacciones de oxidación y de reducción, determinar la velocidad de corrosión del metal M en mol/cm$^2$s.

**(b)** Calcular el potencial de corrosión de esta reacción.

**18.18** I.a Figura 18.27 indica la influencia de la velocidad de disolución creciente en el comportamiento del sobrevoltaje frente al logaritmo de la densidad de corriente en una disolución que experimenta polarización combinada de activación y por concentración. A partir de este comportamiento, representar gráficamente la velocidad de corrosión frente a la velocidad de disolución para la oxidación de un metal; suponer que la reacción de oxidación está controlada por la polarización por activación.

### *Pasividad*

**18.19** Describir brevemente el fenómeno de pasivación. Nombrar dos tipos de aleaciones que se pasiven.

**18.20** ¿Por qué el cromo hace que el acero inoxidable sea más resistente a la corrosión en la mayoría de los ambientes que el acero al carbono?

### *Tipos de corrosión*

**18.21** A excepción de la corrosión uniforme, para cada tipo de corrosión:

**(a)** Describir por qué, dónde y en qué condiciones se desarrolla.

**(b)** Indicar tres medidas a tomar para prevenirlas y controlarlas.

**18.22** Explicar brevemente por qué los metales hechurados en frío son más susceptibles a la corrosión que los hechurados en caliente.

**18.23** Explicar brevemente por qué la velocidad de corrosión. para una relación de área ánodo/cátodo baja es mayor que para una relación alta.

**18.24** Explicar brevemente por qué en la pila de concentración la corrosión ocurre en la región de menor concentración.

### *Prevención de ¡a corrosión*

**18.25** **(a)** ¿Qué son los inhibidores?

**(b)** ¿Cuáles son sus posibles mecanismos de actuación?

**18.26** Describa brevemente las dos técnicas utilizadas para la protección galvánica.

### *Oxidación*

**18.27** Calcular la relación de Pilling-Bedworth de los metales tabulados a continuación. A partir de estos valores, predecir si la capa de óxido que se forme sobre la superficie será o no protectora. Los datos de las densidades de metales y óxidos también están tabulados.

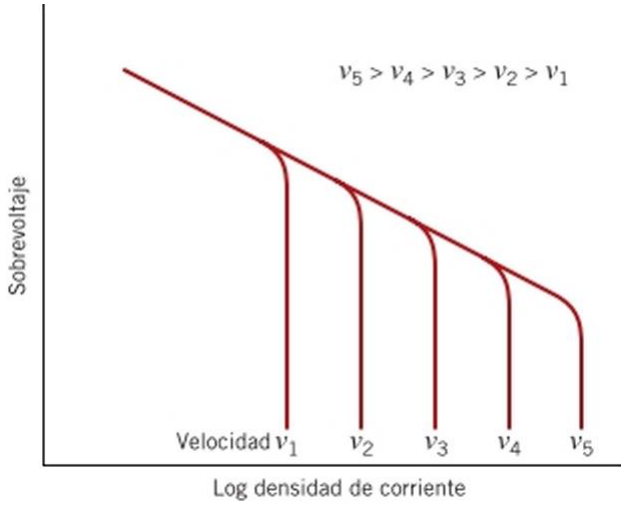



**Figura 18.27** Gráfico del sobrevoltaje frente al logaritmo de la densidad de corriente en una disolución que experimenta polarización por activación y por concentración combinadas a varias velocidades de disolución.

| Metal | Densidad del metal ($g/cm^3$) | Óxido metálico | Densidad del óxido ($g/cm^3$) |
|---|---|---|---|
| Zr | 6,51 | $ZrO_2$ | 5,89 |
| Sn | 7,30 | $SnO_2$ | 6,95 |
| Bi | 9,80 | $Bi_2O_3$ | 8,90 |

**18.28** Según la Tabla 18.3, el recubrimiento de óxido formado en la plata no es protector y, sin embargo, la plata apenas se oxida en aire a temperatura ambiente. Explicar esta aparente discrepancia.

**18.29** Se han tabulado los valores de incremento de masa que experimenta el cobre al oxidarse a elevada temperatura.

| ***IV*** (ing/cnr) | Tiempo (min) |
|---|---|
| 0,318 | 20 |
| 0,525 | 55 |
| 0,726 | 105 |

**(a)** Determinar si la expresión de la velocidad de oxidación obedece a una ley lineal, parabólica o logarítmica.

**(b)** Calcular ***IV*** después de 450 minutos.

**18.30** Se han tabulado los valores de incremento de masa que experimenta un metal al oxidarse a elevada temperatura.

| W (mg/cnr) | Tiempo (min) |
|---|---|
| 4,80 | 20 |
| 9,6 | 40 |
| 11,2 | 80 |

**(a)** Determinar si la expresión de la velocidad de oxidación obedece a una ley lineal, parabólica o logarítmica.

**(b)** Calcular ***IV*** después de 1000 minutos.

**18.31** Se han tabulado los valores de incremento de masa que experimenta un metal al oxidarse a elevada temperatura.

| K'($mg/cin^2$) | Tiempo (min) |
|---|---|
| 1,90 | 25 |
| 3,76 | 75 |
| 6,40 | 250 |

**(a)** Determinar si la expresión de la velocidad de oxidación obedece a una ley lineal, parabólica o logarítmica.

**(b)** Calcular ***IV*** después de 3500 minutos.

### *Problemas de hoja de cálculo*

**18.1 HC** Generar una hoja de cálculo para determinar la velocidad de oxidación (en $mol/cm^2$ s) y el potencial de corrosión de un metal que se sumerge en una disolución ácida. Se recomienda que el usuario introduzca los siguientes parámetros para cada una de las dos semipilas: el potencial de corrosión, la densidad de corriente de intercambio y el valor de ***p.***

**18.2HC** En la oxidación de un metal, dado un conjunto de valores de la ganancia de peso y sus tiempos correspondientes (al menos tres valores), generar una hoja de cálculo que permita determinar lo siguiente: (a) si la cinética de oxidación obedece a una expresión de la velocidad lineal, parabólica o logarítmica; (b) los valores de las constantes apropiadas para la expresión de la velocidad; (c) el aumento de peso con el tiempo.

## PROBLEMAS DE DISEÑO

**18.D1** En la refrigeración de un intercambiador de calor de acero se utiliza una disolución de salmuera como medio de refrigeración. La salmuera se hace circular dentro del intercambiador de calor y contiene oxigeno disuelto. Sugerir tres métodos distintos de protección catódica para reducir la corrosión del acero por la salmuera. Justificar cada sugerencia.

**18.D2** Sugerir un material apropiado para cada una de las siguientes aplicaciones y, si es necesario, recomendar las medidas de prevención de la corrosión que se deban tomar, justificando las sugerencias:

**(a)** Frascos de laboratorio que contienen disoluciones relativamente diluidas de ácido nítrico.

**(b)** Bidones que contienen benceno.

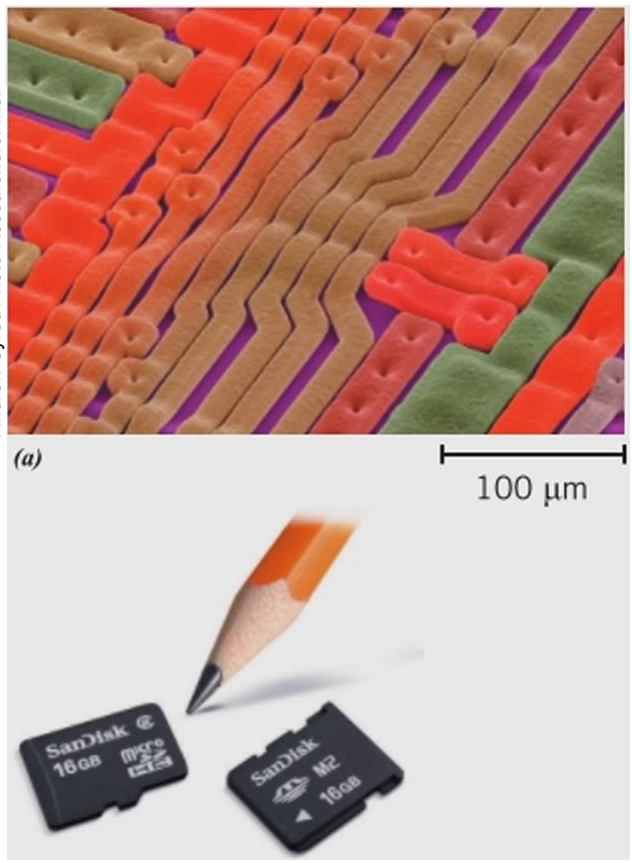
(c) Tuberías para transportar disoluciones alcalinas (básicas) calientes.

(d) Tanques subterráneos para almacenar grandes cantidades de agua de alta pureza.

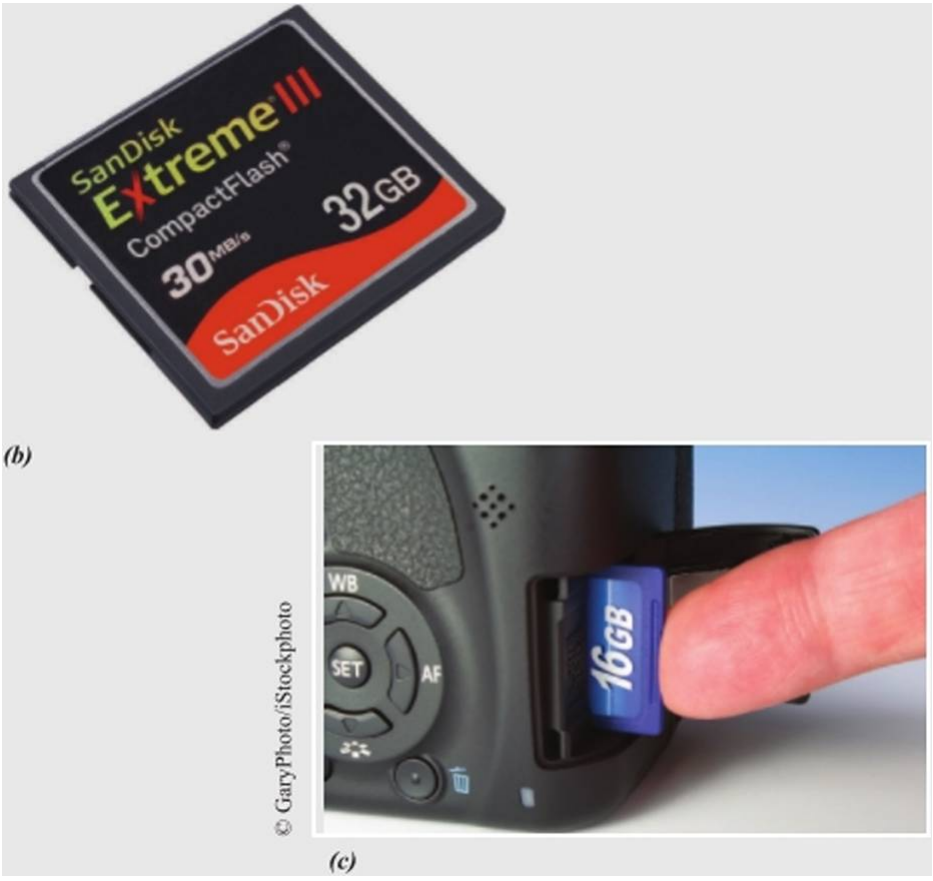
(e) Cornisas de edificios de gran altura.

**18.D3** Como actividad individual o de grupo, encontrar un problema de corrosión de la vida real que no haya sido resuelto, realizar una investigación exhaustiva en cuanto a las causas y determinar el tipo de corrosión, proponiendo posibles soluciones para el problema, indicando cuál de las soluciones es mejor y por qué. Elaborar un informe con todas estas cuestiones.

# capitulo 19 Propiedades eléctricas




Andrew Syred/Photo Researchers. Ine.




Cortesia de SanDisk Corporation

E. funcionamiento de las modernas tarjetas de memoria y unidades flash que se utilizan para almacenar información digital, se basa en las propiedades eléctricas únicas del silicio, un material semiconductor. (El concepto de memoria flash se comenta en la Sección 19.15.)

(a) Micrografía electrónica de barrido de un circuito integrado, compuesto de silicio e interconexiones metálicas. Los componentes de circuitos integrados se utilizan para almacenar información en formato digital.

(ó) Tres tipos diferentes de tarjetas de memoria flash.

(c) Tarjeta de memoria flash que se inserta en una cámara digital para almacenar imágenes fotográficas (y, en algunos casos, la localización GPS).

## ¿POR QUE ESTUDIAR *Propiedades eléctricas de los materiales?*

La consideración de las propiedades eléctricas de materiales resulta de interés cuando la selección de materiales y las decisiones de tratamiento se realizan durante el diseño de un componente o estructura. Por ejemplo, si se considera un envoltorio de un circuito integrado, el comportamiento eléctrico de los materiales distintos puede ser muy diverso. En algunos casos, se necesitan materiales con elevada conductividad eléctrica (p. ej, en cables de conexión), mientras que en otros, se requiere aislamiento eléctrico del entorno (p. ej., en una encapsulación protectora).

Objetivos de aprendizaje
Después de estudiar este capítulo, se debería poder hacer lo siguiente:

1. Describir las cuatro posibles estructuras de bandas de energía electrónica en materiales sólidos.
2. Describir brevemente las condiciones de excitación electrónica que producen electrones libres/huecos en (a) metales, (b) semiconductores (intrínsecos y extrínsecos) y (c) aislantes.
3. Calcular la conductividad eléctrica en metales, semiconductores (intrínsecos y extrínsecos) y aislantes, a partir de sus densidades de portadores de carga y sus movilidades.
4. Distinguir entre materiales semiconductores intrínsecos y extrínsecos.
5. (a) En un gráfico de logaritmo de concentración de portadores (electrón, hueco) frente a la temperatura absoluta, dibujar curvas esquemáticas tanto para materiales semiconductores intrínsecos como extrínsecos.
   (b) En la curva del semiconductor extrínseco, indicar las regiones extrínseca, intrínseca y de congelación.
6. En una unión *p-n,* explicar el proceso de rectificación en términos de movimientos de electrones y huecos.
7. Calcular la capacidad de un condensador de placas paralelas.
8. Definir la constante dieléctrica en términos de permitividades.
9. Explicar brevemente cómo la capacidad de carga de almacenamiento de un condensador puede ser aumentada por la inserción y la polarización de un material dieléctrico entre sus placas.
10. Nombrar y describir los tres tipos de polarización.
11. Describir brevemente los fenómenos de *ferroelectricidad* y *piezoelectricidad.*

## 19.1 INTRODUCCIÓN

El principal objetivo de este capítulo es explorar las propiedades eléctricas de los materiales, es decir, su respuesta a la acción de un campo eléctrico aplicado. Se inicia con el fenómeno de la conducción eléctrica: parámetros con los que se expresa, mecanismos de conducción por electrones y cómo la estructura de bandas de energía de un material determina su capacidad conductora. Estos principios se extienden a metales, semiconductores y aislantes. Se tratan especialmente las características de los semiconductores y sus dispositivos. Las secciones finales se dedican a los fenómenos particulares de ferroelectricidad y piezoelectricidad.

# Conducción eléctrica

## 19.2 LEY DE OHM

ley de Ohm

Una de las características eléctricas más importantes de un material sólido es la facilidad con que transmite la corriente eléctrica. La ley de Ohm relaciona la corriente, / (el paso de carga por unidad de tiempo), con el voltaje aplicado, *V:*

expresión de la ley de Ohm

$$V = IR \tag{19.1}$$

donde *R* es la resistencia del material a través del cual circula la corriente. Las unidades de *l*[7], / y *R* son, respectivamente, voltio (J/C), amperio (C/s) y ohmio (V/A). El valor de *R* depende de la geometría de la muestra y, en muchos materiales, es independiente de la

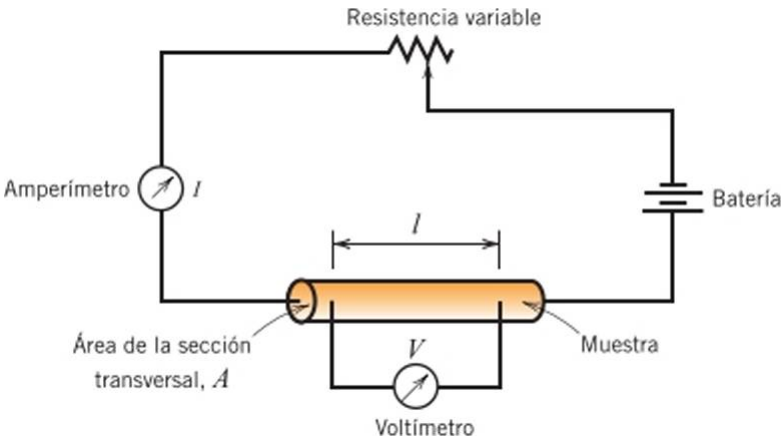



Figura 19.1 Representación esquemática del equipo utilizado para medir la resistividad eléctrica.

resistividad eléctrica

Relación entre la resistividad eléctrica y la resistencia eléctrica, el área de la sección transversal y la distancia entre los puntos de medida

corriente. La resistividad eléctrica $p$ es independiente de la geometría de la muestra y está relacionada con $R$ mediante la expresión

$$RA \tag{19.2}$$

donde / es la distancia entre los dos puntos en que se mide el voltaje y $A$ es el área de la sección perpendicular a la dirección de la corriente. Las unidades de $p$ son ohmio-metro (Í2 m). A partir de la expresión de la ley de Ohm y de la Ecuación 19.2, se tiene que

Relación entre la resistividad eléctrica, el voltaje aplicado, la corriente, el área de la sección transversal de la probeta y la distancia entre los puntos de medida

$$P = \frac{VA}{\tilde{n}} \tag{19.3}$$

La Figura 19.1 muestra el esquema de un dispositivo experimental para medir la resistividad eléctrica.

## 19.3 CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA

conductividad eléctrica

En ocasiones se utiliza el valor de la conductividad eléctrica <7 para especificar el carácter eléctrico de un material. Este parámetro es simplemente el recíproco de la resistividad, a saber,

Relación reciproca entre conductividad eléctrica y resistividad

$$o\text{-} = \frac{1}{P} \tag{19.4}$$

e indica la facilidad con que un material es capaz de conducir la comente eléctrica. La unidad de $a$ es la inversa del ohmio-metro [(Q m) En la siguiente discusión sobre las propiedades eléctricas se utiliza tanto el concepto de resistividad como el de conductividad.

Además de la Ecuación 19.1, la ley de Ohm puede expresarse como

Expresión de la ley de Ohm en función de la densidad de corriente, de la conductividad y del campo eléctrico aplicado

(19.5)

en la que Jes la densidad de corriente (corriente por unidad de área *I/A)* y es la intensidad del campo eléctrico aplicado; es decir, la diferencia de voltaje entre dos puntos dividida por la distancia que los separa:

Intensidad del campo eléctrico

$$*=7 \tag{19.6}$$

[1]Las unidades del SI para la conductividad eléctrica son Siemens por metro (S/m), donde I S/m = I (Qm) '. En este libro se ha optado por el uso del (Í2 m) [1] ya que estas unidades se utilizan tradicionalmcntc en los textos de introducción a la ciencia c ingeniería de materiales.

La demostración de la equivalencia de las dos expresiones de la ley de Ohm (Ecuaciones 19.1 y 19.5) se reserva como ejercicio.

Los materiales sólidos muestran un sorprendente intervalo de conductividades eléctricas, con una extensión de unos 27 órdenes de magnitud (probablemente ninguna otra magnitud física experimenta una variación tan amplia). De hecho, una manera de clasificar los materiales sólidos es según la facilidad o dificultad para conducir la corriente eléctrica y, en base a esa clasificación, se distinguen tres grupos: *conductores, semiconductores* y *aislantes.* Los metales son buenos conductores y generalmente tienen conductividades del orden de $10^7$ $(\Omega m)^{-1}$. En el otro extremo están los materiales aislantes eléctricos, con muy baja conductividad, que va desde $10^{-10}$ a $10^{-20}$ $(\Omega\text{-m})$ Los materiales con conductividades intermedias, generalmente entre $10^{-6}$ y $10^{\prime}$ $(\Omega\ m)^{-1}$ se denominan semiconductores. En la Figura 1.8 se comparan los intervalos de conductividad para distintos tipos de materiales.

metal

aislante

semiconductor

## 19.4 CONDUCIÓN ELECTRÓNICA E IÓNICA

Una corriente eléctrica es el resultado del movimiento de partículas eléctricamente cargadas en respuesta a fuerzas que actúan sobre ellas, debido a la acción de un campo eléctrico aplicado externamente. Las partículas positivas son aceleradas en la dirección del campo y las negativas en la dirección opuesta. En la mayoría de los materiales sólidos se origina una corriente a partir del flujo de electrones, la cual se denomina *conducción electrónica.* Además, en los materiales iónicos puede tener lugar un movimiento neto de partículas cargadas, que se denomina conducción iónica. En este tema se tratará la conducción electrónica, si bien la conducción iónica será brevemente comentada en la Sección 19.16.

conducción iónica

## 19.5 ESTRUCTURA DE BANDAS DE ENERGÍA DE LOS SÓLIDOS

En todos los conductores y semiconductores, y también en muchos materiales aislantes, sólo existe conducción electrónica, por lo que la magnitud de la conductividad eléctrica depende notablemente del número de electrones capaces de participar en el proceso de conducción. Sin embargo, no todos los electrones de un átomo son acelerados por la acción de un campo eléctrico. El número de electrones que pueden participar en la conducción eléctrica en un determinado material está relacionado con la distribución de los estados electrónicos o niveles energéticos y, por tanto, con la manera en que estos estados pueden estar ocupados por electrones. Una rigurosa exposición de estos temas es complicada y requiere utilizar principios de mecánica cuántica, lo cual excede el objetivo de este texto. Así, el desarrollo que sigue omite algunos conceptos y simplifica otros.

Los conceptos relativos a los estados de energía de los electrones, su ocupación y la configuración resultante para átomos aislados, se comentan en la Sección 2.3. En resumen, para cada átomo individual existen niveles de energía discretos que pueden estar ocupados por electrones, dispuestos en niveles y subniveles. Los niveles se designan por números enteros (1,2, 3, etc.) y los subniveles por letras (5, *p, d* y /). Para cada uno de los subnivclcs *s, p, d* y/existen, respectivamente, uno, tres, cinco y siete estados. En la mayoría de los átomos los electrones llenan los estados de menor energía, con dos electrones de espín opuesto por cada estado, de acuerdo con el principio de exclusión de Pauli. La configuración electrónica de un átomo aislado representa la distribución de los átomos dentro de los estados permitidos.

Si se considera ahora la extrapolación de algunos de estos conceptos a los materiales sólidos, se puede imaginar un sólido formado por un gran número de átomos, A, inicialmente separados, que, después de acercarse unos a otros, se van enlazando para adoptar la disposición atómica ordenada que se encuentra en el material cristalino. Para separaciones relativamente grandes, cada átomo es independiente de todos los demás y tiene los mismos niveles atómicos de energía y la misma configuración electrónica que tendría si estuviera aislado. Sin embargo, cuando los átomos se aproximan unos a otros, los electrones son *perturbados* por los núcleos y los electrones de los átomos vecinos. Esta influencia es tal que cada nivel de energía del átomo se divide o desdobla en una serie de estados electrónicos, distintos pero muy próximos, que forman lo que se denomina una banda de energía electrónica. El grado de desdoblamiento depende de la separación interatómica (Figura 19.2)

banda de energía electrónica

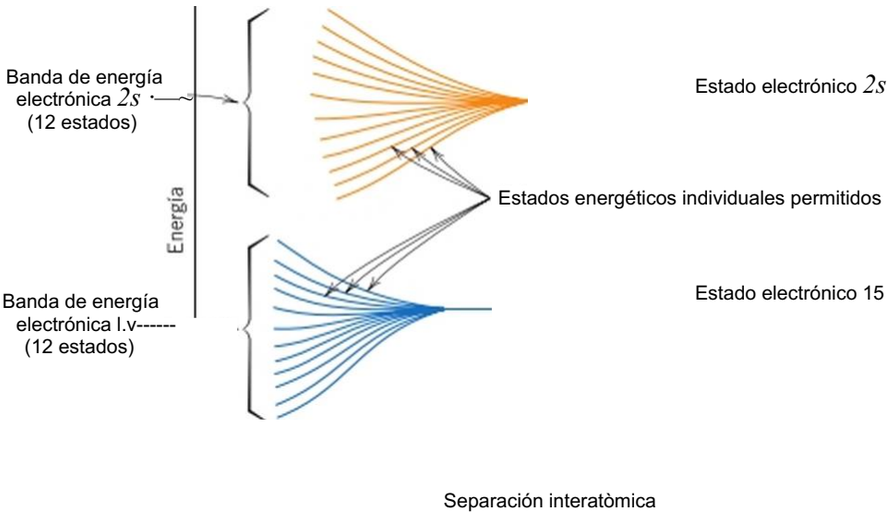



Figura 19.2 Representación esquemática de bandas de energía electrónica frente a la separación interatómica para un agregado de 12 átomos (.V = 12). En esta aproximación, cada uno de los estados atómicos l.s· y *2s* se dividen para formar respectivas bandas de energía electrónica con 12 estados en cada banda.

y empieza en los niveles electrónicos más exteriores, puesto que estos son los primeros en ser perturbados a medida que los átomos se agrupan. Dentro de cada banda, los estados de energía son discretos, aunque la diferencia de energía entre estados adyacentes es muy pequeña. Para la distancia de equilibrio, no se produce formación de bandas para los niveles cercanos al núcleo, tal como ilustra la Figura 19.36. Además, puede haber intervalos prohibidos entre bandas de energía *(gaps),* tal como se muestra en la misma figura. Normalmente, los estados de estos intervalos no pueden ser ocupados por electrones. El método convencional de representar las estructuras de bandas de energía electrónica se muestran en la Figura 19.3a.

El número de estados dentro de cada banda es igual al número total de estados con que contribuyen los .V átomos. Por ejemplo, una banda 5 consta de A estados y una banda *p* de 3JV estados. Con respecto a la ocupación, cada estado de energía puede acomodar dos

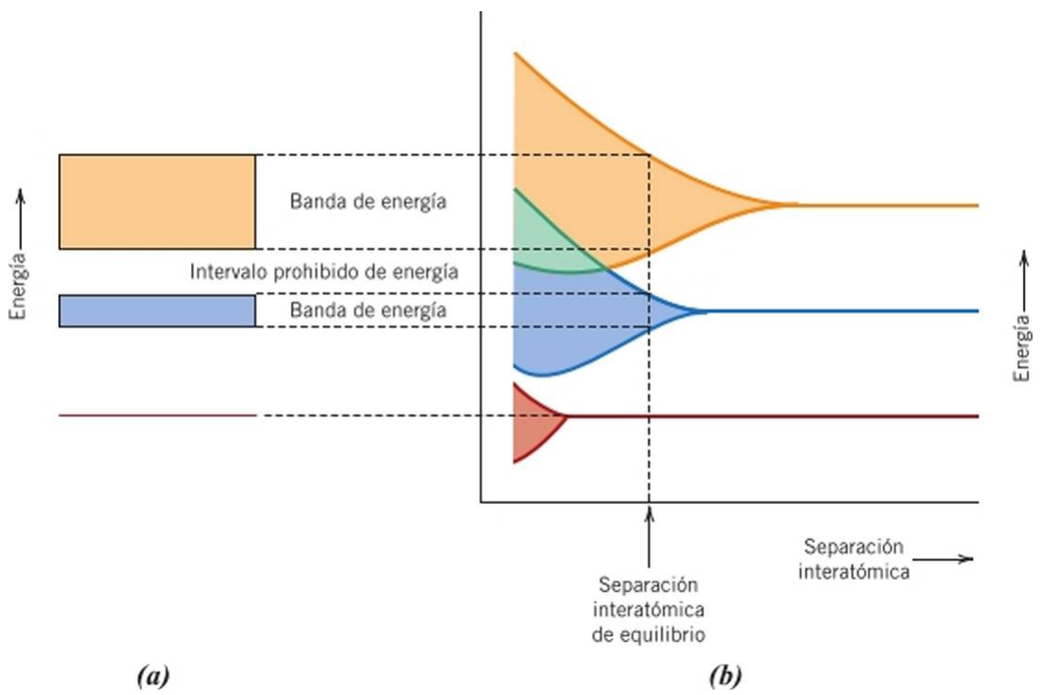



Figura 19.3 *(a)* Representación convencional de la estructura de bandas de energía electrónica de un material sólido en la separación interatómica de equilibrio, *(b)* Energía electrónica frente a separación interatómica para un agregado de átomos, ilustrando cómo se genera la estructura de bandas de energía en *(a).* a la distancia de equilibrio. (De Z. D. Jastrzebski, *The Nature and Properties of Engineering Materials,* 3ª edición. Copyright © 1987 por John Wiley & Sons, Inc. Reproducción autorizada por John Wiley & Sons, Inc.).

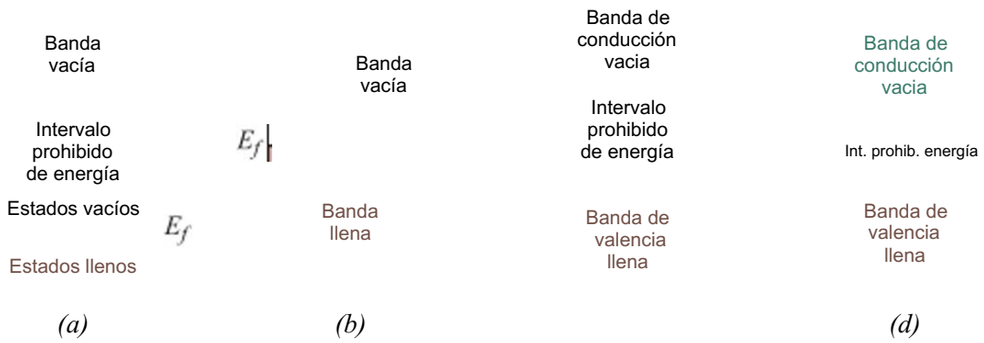



Figura 19.4 Estructuras de bandas de energía electrónica posibles en sólidos a 0 K. *(a)* Estructura de bandas electrónica asociada a metales como el cobre, en el que hay estados electrónicos disponibles por encima de y adyacentes a los estados ocupados, en la misma banda. (/?) Estructura de bandas electrónica correspondiente a metales como el magnesio, en las que hay una superposición de llenado y vacío en las bandas exteriores, (c) Banda electrónica característica de un aislante; la banda de valencia llena se separa de la banda de conducción vacía con un intervalo prohibido de energía (> 2 eV) relativamente grande, *(d)* Estructura de bandas electrónica en semiconductores, que es la misma que para aislantes, excepto en que el intervalo de banda es relativamente estrecho (< 2 eV).

electrones, con espines opuestos. Además, las bandas contienen los electrones que residían en los correspondientes niveles de los átomos aislados; por ejemplo, una banda 4s en el sólido contendrá aquellos electrones 4.$· de los átomos aislados. Naturalmente, existen bandas vacías y bandas que están sólo parcialmente ocupadas.

Las propiedades eléctricas de un material sólido son una consecuencia de su estructura electrónica de bandas; es decir, de la distribución de las bandas electrónicas más extemas y de la manera en que éstas se llenan de electrones.

A 0 K. existen cuatro tipos distintos de estructuras de bandas de energía. En el primero (Figura 19.4(7), la banda más externa sólo está parcialmente llena de electrones. La máxima energía correspondiente a un estado completo a 0 K se denomina energía de Fermi $E_{\tilde{n}}$ tal como se indica. Este tipo de estructura de bandas de energía es típico de algunos metales, en particular de aquellos que sólo tienen un electrón de valencia 5 (p. ej., el cobre). Cada átomo de cobre tiene un electrón 4s; sin embargo, para un sólido de ?V átomos, la banda 4$ es capaz de acomodar 2N electrones. Por consiguiente, sólo la mitad de las posiciones de los electrones están ocupadas dentro de la banda 45.

energía de Fermi

En el segundo tipo de estructura de bandas de energía, también presente en los metales (Figura 19.4/?), hay solapamiento de una banda llena y una banda vacía. El magnesio tiene este tipo de estructura de bandas. Cada átomo aislado de Mg tiene dos 35 electrones. Sin embargo, cuando se forma el sólido, las bandas 35 y 3/? se solapan. En este caso, y a 0 K, la energía de Fermi se toma como la energía por debajo de la cual, para *N* átomos, están llenos .·V estados, con dos electrones en cada estado.

Las otras dos estructuras de bandas son similares: una banda (la banda de valencia), que está completamente llena de electrones, está separada de una vacía banda de conducción y un intervalo prohibido de energía y un (g¿zp) entre ambas. En los materiales muy puros, los electrones no tienen energía en este intervalo. La diferencia entre estos dos tipos de estructura de bandas, reside en la magnitud del intervalo prohibido de energía. Los materiales aislantes tienen un ancho intervalo de energía prohibido (Figura 19.4c); mientras que los semiconductores lo tienen estrecho (Figura 19.4(/). La energía de Fermi para este tipo de estructura de bandas, está en el intervalo prohibido de energía, cerca del centro.

banda de valencia
banda de conducción
intervalo prohibido de energía

## 19.6 CONDUCCIÓN EN TÉRMINOS DE MODELOS DE BANDAS Y DE ENLACES ATÓMICOS

Es preciso destacar que sólo los electrones con energías superiores a la energía de Fermi se pueden acelerar en presencia de un campo eléctrico. Estos electrones se denominan electrones libres y son los que participan en el proceso de conducción. En semiconductores

electrón libre

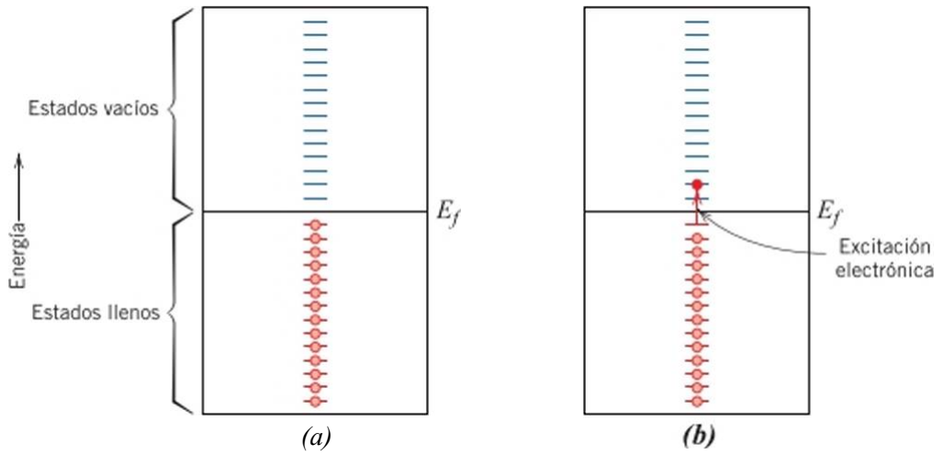



Figura 19.5 Ocupación de estados electrónicos para un material metálico (a) antes y *(b)* después de una excitación electrónica.

hueco

y aislantes existe otra entidad electrónica cargada, denominada hueco. Los huecos tienen energías menores que $E_f$■y también participan en la conducción electrónica. Más adelante se explica que la conductividad eléctrica es una función directa del número de electrones libres y del número de huecos. Además, la distinción entre materiales conductores y no conductores (aislantes y semiconductores) reside en el número en el número de electrones libres y huecos portadores de carga.

### Metales

Para que un electrón sea considerado libre, se debe poder excitar o promover hacia uno de los estados de energía vacíos y disponibles por encima de $E_f$. Los metales con estructura de bandas de los tipos mostrados en las Figuras 19.4# y 19.47> tienen estados de energía vacíos contiguos al nivel ocupado de mayor energía, $E_f$. Así, se requiere poca energía para promover electrones en los niveles bajos y vacíos (Figura 19.5). Generalmente la energía proporcionada por un campo eléctrico excita un gran número de electrones a los estados de conducción.

En la Sección 2.6, en la que se describe el enlace metálico, se supone que todos los electrones de valencia tienen libertad de movimiento y forman una nube, o *gas de electrones,* uniformemente distribuida en toda la red de iones. Sin embargo los electrones, aunque no estén !ocalmente unidos a ningún átomo en particular, deben experimentar cierta excitación para ser completamente libres y convertirse en electrones de conducción. Así, aun cuando se excita solamente una fracción de electrones de esta nube, se genera un número relativamente grande de electrones libres y, en consecuencia, la conductividad es elevada.

### Aislantes y semiconductores

En el caso de materiales aislantes y semiconductores no existen estados vacíos contiguos al máximo de la banda de valencia. Los electrones, para convertirse en libres, deben superar el intervalo prohibido de energía *(gap)* para acceder a los primeros estados de energía de la banda de conducción. Esto es posible únicamente si se suministra al electrón la energía equivalente a la diferencia entre estos dos estados, que es aproximadamente igual a la energía del intervalo prohibido, E″. Este proceso de excitación se muestra en la Figura 19.6.[2] En muchos materiales este intervalo prohibido de energía tiene una anchura aproximada de varios electronvoltios. /X menudo la excitación energética procede de una fuente no eléctrica, tal como calor o luz, sobre todo la primera.

El número de electrones excitados térmicamente (por energía calorífica) a la banda de conducción depende del intervalo prohibido de energía así como de la temperatura. A una temperatura determinada, cuanto mayor es *E&* menor es la probabilidad de que un electrón de valencia pase a un estado energético dentro de la banda de conducción, lo que reduce el número de electrones de conducción. Es decir, cuanto mayor es el intervalo prohibido de energía, menor es la conductividad eléctrica para una temperatura determinada. Por consiguiente, la distinción entre semiconductores y aislantes reside en el intervalo prohibido

[2]Las magnitudes de energía del intervalo prohibido y las energías entre niveles adyacentes, tanto en la banda de valencia como en la de conducción de la Figura 19.6, no están a escala. Así, mientras la energía del intervalo prohibido es del orden de un electronvoltio, estos niveles están separados por energías del orden de $10^{10}$ eV.

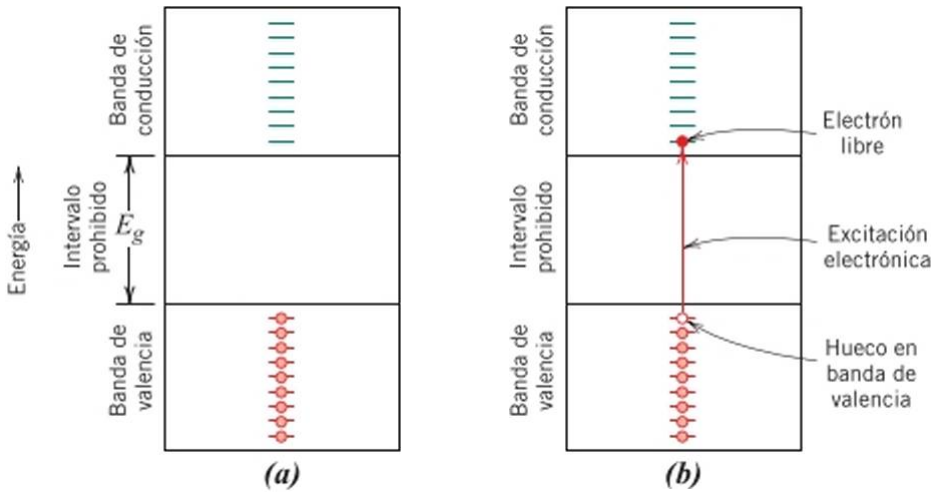



Figura 19.6 Ocupación de estados electrónicos para un material aislante o semiconductor *(a)* antes y *(b)* después de una excitación electrónica desde la banda de valencia, en la banda de conducción, en la que se genera un electrón libre y un agujero.

de energía; en el caso de semiconductores es pequeño, mientras que en los aislantes es relativamente grande.

Al aumentar la temperatura tanto de un aislante como de un semiconductor se produce un aumento de la energía térmica disponible para la excitación de electrones. Por consiguiente, más electrones promocionan a la banda de conducción, lo que origina un aumento de la conductividad.

La conductividad de materiales aislantes y semiconductores se puede interpretar desde los modelos de enlace químico estudiados en la Sección 2.6. En los materiales aislantes, el enlace interatómico es iónico o fuertemente covalcntc. Así, los electrones de valencia están fuertemente ligados a átomos individuales o son compartidos por ellos. Es decir, los electrones están muy localizados y no tienen movilidad dentro del cristal. El enlace en los materiales semiconductores es covalente (o predominantemente covalente) y relativamente débil, puesto que los electrones de valencia no están fuertemente ligados a los átomos. En consecuencia, en materiales semiconductores, estos electrones se desligan más fácilmente por excitación térmica que en los aislantes.

## 19.7 MOVILIDAD ELECTRÓNICA

Al aplicar un campo eléctrico se ejerce una fuerza sobre los electrones libres y, por tanto, experimentan aceleración en la dirección opuesta a la del campo eléctrico, debido a su carga eléctrica negativa. Según la mecánica cuántica, en un cristal perfecto no existe interacción entre un electrón acelerado y los átomos. En esas circunstancias, todos los electrones libres deberían acelerarse si se mantiene el campo eléctrico, lo que produciría una corriente eléctrica que aumentaría continuamente con el tiempo. Sin embargo, se sabe que la corriente adquiere un valor constante casi en el mismo instante en que se aplica el campo, lo cual indica que deben existir *unas fuerzas de fricción,* que contrarrestan la aceleración producida por el campo aplicado. Estas fuerzas de fricción resultan de la interacción de los electrones con los defectos de la red cristalina, como átomos de impurezas, vacantes, átomos intersticiales, dislocaciones c incluso de las vibraciones térmicas de los átomos. Cada vez que se produce una dispersión, el electrón pierde energía cinética y cambia la dirección de su movimiento, tal como está representado esquemáticamente en la Figura 19.7. Sin embargo, existe un movimiento neto en la dirección opuesta al campo aplicado y este flujo de carga es la corriente eléctrica.

El fenómeno de dispersión se manifiesta como una resistencia al paso de la corriente eléctrica. Se utilizan varios parámetros para describir el grado de esta interacción, entre ellos la *velocidad de arrastre* y la movilidad de un electrón. La velocidad de arrastre $v_a$ representa la velocidad media del electrón en la dirección de la fuerza generada por el campo eléctrico, y es directamente proporcional al campo eléctrico:

movilidad

La velocidad de arrastre electrónica depende de la movilidad electrónica y de la intensidad del campo eléctrico

$$v_o = \qquad (19.7)$$

La constante de proporcionalidad/<, se denomina *movilidad electrónica* y es un indicador de la frecuencia de dispersión; sus unidades son metro cuadrado por voltio-segundo (nr/V-s).

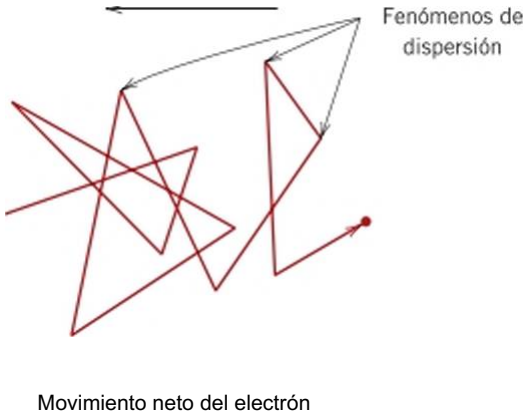



Figura 19.7 Diagrama esquemático que representa la trayectoria de un electrón desviado por dispersión.

La conductividad eléctrica depende de la concentración electrónica. de la carga y de la movilidad

La conductividad a de muchos materiales se expresa como:

$$<7 = rtM/'e \qquad (19.8)$$

donde *n* es el número de electrones libres de conducción por unidad de volumen (p. ej., centímetro cúbico) y |e| es el valor absoluto de la carga eléctrica sobre cada electrón (1,6 x 10 $^{19}$ C). Por tanto, la conductividad eléctrica es proporcional al número de electrones libres y también a su movilidad.

*Autoevaluación 19.1* Si un material metálico se enfría muy rápidamente desde su temperatura de fusión, se forma un sólido (p. ej., un vidrio metálico) no cristalino. La conductividad eléctrica del metal no cristalino, ¿es mayor o menor que la del metal cristalino? ¿Por qué?

(Respuesta en www.reverte.com microsites callister2e).

## 19.8 RESISTIVIDAD ELÉCTRICA DE LOS METALES

Como se ha indicado, la mayoría de los metales son excelentes conductores de la electricidad. Los valores de conductividad a temperatura ambiente de algunos de los metales más comunes se presentan en la Tabla 19.1. (En la Tabla B.9 del Apéndice B se listan las resistividades de gran número de metales y aleaciones). De nuevo, los metales presentan

Tabla 19.1 Conductividad eléctrica para nueve metales y sus aleaciones más comunes, a temperatura ambiente.

| Metal | Conductividad eléctrica KO m) 1′ |
|---|---|
| Plata | 6,8 x 10$^7$ |
| Cobre | 6,0 x 10$^7$ |
| Oro | 4,3 x 10$^7$ |
| Aluminio | 3,8 x 10$^7$ |
| Latón (70 Cu-30 Zn) | 1,6 x 10’ |
| Hierro | 1,0 x 10’ |
| Platino | 0,94 x 10’ |
| Acero al carbono | 0,6 x 10’ |
| Acero inoxidable | 0,2 x 10$^7$ |

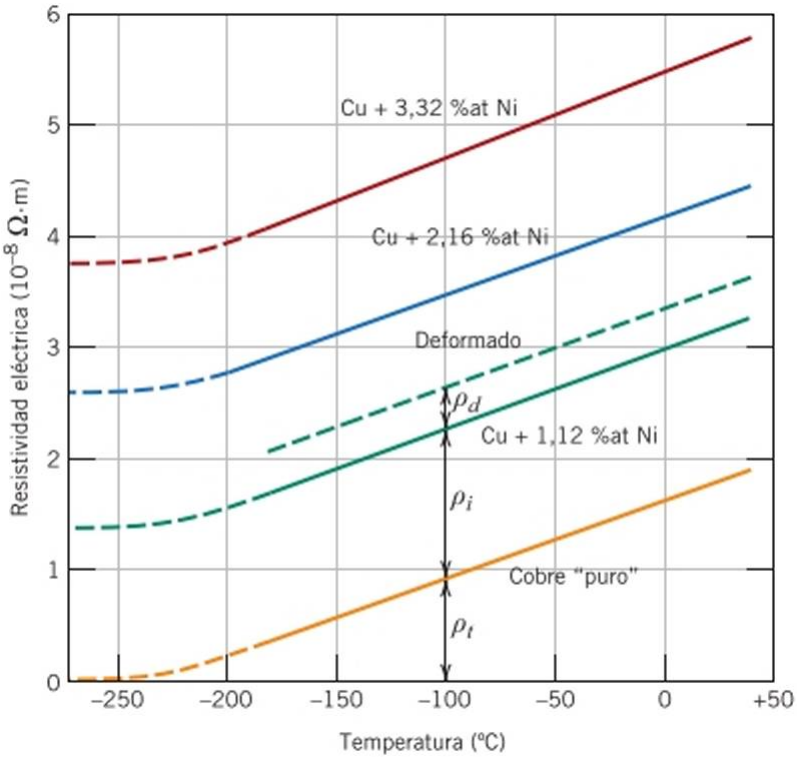



Figura 19.8 Resistividad eléctrica frente a la temperatura para el cobre y tres aleaciones de cobre-níquel, una de las cuales ha sido deformada. Se indican las contribuciones térmica, de impurezas y de deformación a la resistividad total, a -100 °C. [Adaptación de J. O. Linde, *Ann. Physik,* 5, 219 (1932); y C. A. Wert y R. M. Thomson. *Physics of Solids,* 2" edición. McGraw-Hill Book Company, New York, 1970J.

conductividades elevadas debido al gran número de electrones libres que han sido excitados hacia los estados vacíos por encima de la energía de Fermi. De este modo, *n* tiene un valor grande en la expresión de la conductividad de la Ecuación 19.8.

Es conveniente comentar la conductividad de los metales en términos de la resistividad, el recíproco de la conductividad; la razón de este cambio se verá más adelante.

Dado que los defectos cristalinos en los metales actúan como centros de dispersión de electrones de conducción, al aumentar el número de defectos también aumenta la resistividad (disminuye la conductividad). La concentración de estas imperfecciones depende de la temperatura, de la composición y del grado de acritud de una muestra metálica. En efecto, cxpcrimcntalmcntc se comprueba que la resistividad de un metal es la suma de las contribuciones de vibraciones térmicas, impurezas y del grado de deformación plástica; es decir, los mecanismos de dispersión actúan independientemente unos de otros. Esto se puede expresar matemáticamente de la manera siguiente,

Regla de Matthiessen para metales, que indica que la resistividad eléctrica total es igual a la suma de las contribuciones térmica, de impurezas y de la deformación

$$\text{Ptotal} = P\acute{\imath} + Pi + Pd \tag{19.9}$$

donde $p_t$, $p_i$ y $p_d$ representan, respectivamente, las contribuciones de vibraciones térmicas, de impurezas y de la deformación. La Ecuación (19.9) se conoce como regla de Matthiessen. La influencia de cada variable *p* sobre la resistividad total se muestra en la Figura 19.8, como un diagrama de la resistividad frente a la temperatura para el cobre y algunas aleaciones cobre-níquel recocidas, una de ellas deformada. La naturaleza aditiva de las contribuciones individuales a la resistividad se muestra a -100 °C.

regla de .Matthiessen

## Influencia de la temperatura

Para el metal puro y todas las aleaciones de cobre-níquel mostradas en la Figura 19.8, la resistividad aumenta lincalmente con la temperatura por encima de -200 °C. Así,

Dependencia de la contribución térmica a la resistividad con la temperatura

$$\text{P/} = \text{Po} + {}^{\text{clT}} \tag{19.10}$$

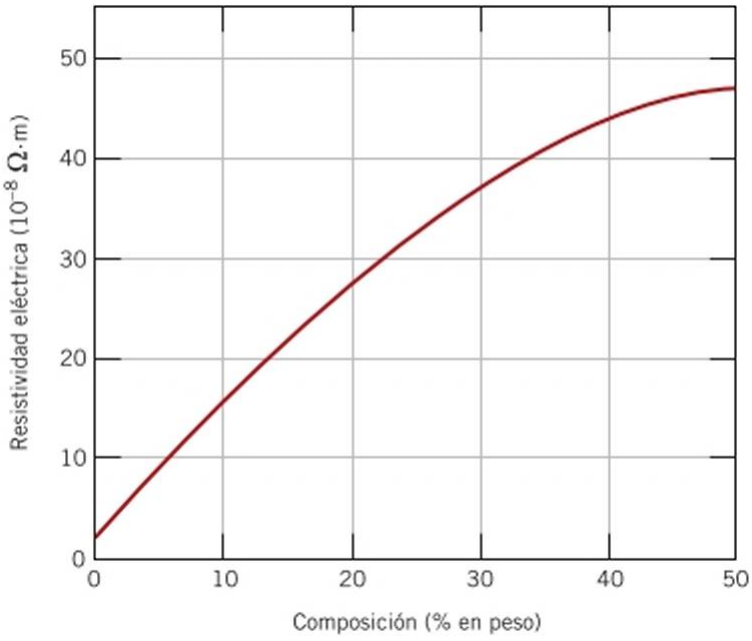



Figura 19.9 Resistividad eléctrica frente a la composición, a temperatura ambiente, para aleaciones de cobre-níquel.

donde $p_0$ y $a$ son constantes para cada metal. La dependencia de esta componente térmica de la resistividad respecto de la temperatura se debe a que al aumentar la temperatura aumentan las vibraciones térmicas y otras irregularidades de la red (p. ej., impurezas), que actúan como centros de dispersión de los electrones

## Influencia de las impurezas

Dependencia de la contribución de las impurezas a la resistividad (en soluciones sólidas) con la concentración de impurezas (fracción atómica)

Para un determinado tipo de impurezas en solución sólida, la componente de la resistividad debida a impurezas p, está relacionada con la concentración de impurezas, c″ en términos de la fracción atómica (%at/l 00) de la siguiente manera:

$$P; = Ac¡(\ - c¡) \tag{19.11}$$

donde $A$ es una constante independiente de la composición y es función tanto de la impureza como del disolvente. La influencia de adiciones de impurezas (átomos de níquel) en la resistividad del cobre a temperatura ambiente se muestra en la Figura 19.9, hasta un 50% en peso, en la que el níquel es completamente soluble en cobre (Figura 11.3a). De nuevo, los átomos de níquel en el cobre actúan como centros de dispersión, de tal manera que al aumentar la concentración de níquel en el cobre se origina un aumento de resistividad.

En aleaciones bifásicas, dependencia de la contribución de la resistividad de las impurezas con las fracciones de volumen y las resistividades de las dos fases

En el caso de aleaciones bifásicas, que contienen fases $a$ y $/i,$ se puede utilizar una ley de mezclas para aproximar la resistividad de la manera siguiente:

$$Pi = p_n V_a + PpVp \tag{19.12}$$

donde los valores de K y los de $p$ representan fracciones de volumen y de resistividad de las respectivas fases individuales.

## Influencia de la deformación plástica

La deformación plástica también provoca un incremento de la resistividad eléctrica porque proporciona un aumento del número de dislocaciones dispersantes de electrones. En la Figura 19.8 está representado el efecto de la deformación en la resistividad. Además, su influencia es mucho mayor que el asociado a un aumento de la temperatura o a la presencia de impurezas.

*Autoevaluación 19.2* Las resistividades eléctricas, a temperatura ambiente, para el plomo puro y para el estaño puro valen 2,06 x IO y l,l l x 10 Q m, respectivamente.

(a) Dibujar esquemáticamente una gráfica de la resistividad eléctrica, a temperatura ambiente, frente a la composición, para todas las composiciones entre el plomo puro y el estaño puro.

(b) En la misma gráfica, trazar esquemáticamente la resistividad eléctrica frente a la composición a 150 °C.

(c) Explicar las formas de estas dos curvas, así como las diferencias entre ellas.

*Sugerencia:* Consultar el diagrama de fases plomo-estaño de la Figura 11.7.

(Respuesta en www.reverte.com 'micros¡tes callister2c).

## 19.9 CARACTERÍSTICAS ELÉCTRICAS DE ALEACIONES COMERCIALES

El cobre es el conductor metálico más ampliamente utilizado debido a sus propiedades eléctricas y a otros aspectos. El cobre de alta conductividad libre de oxígeno *(Oxygen-free high-conductivity,* OFHC), que presenta cantidades extremadamente pequeñas de oxígeno y de otras impurezas, se produce para numerosas aplicaciones eléctricas. El aluminio, cuya conductividad es aproximadamente la mitad que la del cobre, también se utiliza frecuentemente como conductor. La plata tiene mayor conductividad que el cobre y el aluminio, pero su utilización está limitada debido a su elevado coste.

En ocasiones se precisa mejorar la resistencia mecánica de una aleación metálica sin que disminuya, de forma significativa, su conductividad eléctrica. Tanto la formación de soluciones sólidas (Sección 9.9) como el trabajo en frío (Sección 9.10) aumentan la resistencia mecánica a expensas de la conductividad, de manera que se debe alcanzar un compromiso entre estas propiedades. Así, la resistencia mecánica se puede incrementar mediante la introducción de una segunda fase que no tenga un efecto tan adverso sobre la conductividad. Por ejemplo, las aleaciones de cobre-berilio son endurecidas por precipitación (Sección 17.7), si bien la conductividad se ve reducida en un factor 5 con respecto al cobre de alta pureza.

Para algunas aplicaciones, tales como elementos calefactores de hornos, se necesitan materiales que presenten una resistividad eléctrica elevada. Las pérdidas de energía de los electrones dispersados se disipan como energía calorífica. Tales materiales no sólo deben tener una considerable resistividad, sino también una buena resistencia a la oxidación a altas temperaturas y, desde luego, una temperatura de fusión elevada. El nicromo (aleación de níquel-cromo) se utiliza habitualmcnte en elementos calefactores.

## CONTENIDOS INNOVADORES

### *Cableado eléctrico de aluminio*

El cobre se ha utilizado habitualmente para el cableado eléctrico en edificios comerciales y residenciales, pero su precio aumentó significativamente entre 1965 y 1973 y, en consecuencia, se instaló cableado de aluminio, más económico, en muchos edificios construidos o remodelados durante este período. En estos edificios se produjeron un número excesivamente elevado de incendios y las investigaciones revelaron que el uso de aluminio representaba un aumento del riesgo de incendio con respecto al cableado de cobre.

Cuando se instala correctamente, el cableado de aluminio puede ser tan seguro como el del cobre, pero los problemas de seguridad surgieron en los puntos de conexión entre el aluminio y el cobre. Se utilizaba cobre para conexiones en terminales de equipos cléc-

*(continúa)*

tríeos (disyuntores, interruptores, receptáculos, etc.) y éstos se conectaban al cableado de aluminio.

Cuando los circuitos eléctricos se activan y desactivan, el cableado eléctrico se calienta y luego se enfría. Este ciclo térmico hace que los cables se dilaten y se contraigan alternativamente. Los valores de dilatación y contracción para el aluminio son mayores que para el cobre, ya que el aluminio tiene un coeficiente de dilatación térmica superior a la del cobre (Sección 20.3),[3] y estas diferencias de dilatación y contracción, entre cables de aluminio y de cobre, pueden aflojar las conexiones. Otro factor que contribuye a la distensión de las conexiones de los cables de cobre y de aluminio es la fluencia (Sección 10.12); en las conexiones de estos cables existen tensiones mecánicas y, a temperaturas cercanas a la ambiente, el aluminio es más susceptible a la deformación por fluencia que el cobre. Este debilitamiento de las conexiones repercute en el contacto eléctrico, lo que aumenta la resistencia eléctrica en la conexión e induce calentamiento. El aluminio se oxida más fácilmente que el cobre y este revestimiento de óxido adicional aumenta la resistencia eléctrica en la conexión. Al final, una conexión puede deteriorarse hasta el punto en que se formen arcos eléctricos o que la acumulación de calor provoque inflamación de los materiales combustibles en las proximidades de la unión. Puesto que la mayoría de los enchufes, interruptores y otras conexiones están ocultos, estos materiales pueden arder o propagar un incendio sin que se detecte durante un período prolongado de tiempo.

Las señales de advertencia que indican posibles problemas de conexión incluyen placas frontales calientes en los interruptores o en las tomas, olor a plástico quemado en las proximidades de puntos de conexión o interruptores, luces que parpadean o se queman rápidamente, señal estática inusual en radio/televisión e interruptores automáticos que se disparan sin ninguna razón aparente.

I lay varias opciones para garantizar la seguridad en edificios construidos con cableado de aluminio.[4] La más obvia (y también la más costosa) es reemplazar todo el cableado de aluminio por cobre. La siguiente opción es la instalación de una unidad de reparación del conector engarzada en cada conexión aluminio-cobre. Con esta técnica, se une un trozo de hilo de cobre al hilo de aluminio existente, utilizando un manguito de metal especialmente diseñado y una prensa de engaste (crimpado); el manguito metálico se denomina “conector de empalme paralelo COPALUM”. La herramienta de crimpado produce, esencialmente, una soldadura en frío entre los dos cables. Por último, la conexión se encierra en un manguito aislante. La representación esquemática de los dispositivos COPALUM se muestra en la Figura 19.10. Estos conectares sólo pueden ser instalados por personal cualificado y entrenado.

Otras dos opciones menos deseables son los dispositivos CO/ALR y los acoplamientos mecánicos flexibles. Un dispositivo CO/ALR es simplemente un interruptor o un enchufe de pared que está diseñado

Tabla 19.2 Valores de composición, conductividad eléctrica y coeficiente de dilatación térmica para aleaciones de aluminio y cobre utilizadas en cableado eléctrico

| Nombre de la aleación | Designación | Composición (% en peso) | Conductividad eléctrica \|(íl⁻m)ˡl | Coeficiente de dilatación térmica (″C)$^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|
| Aluminio (grado conductor eléctrico) | 1350 | 99,50 Al, 0,10 Si, 0,05 Cu. 0,01 Mn. 0.01 Cr. 0,05 Zn, 0,03 Ga, 0,05 B | 3,57 x $10^7$ | 23,8 x $10^{26}$ |
| Cobre (electrolítico) | C11000 | 99,90 Cu, 0.04 O | 5,88 x $10^7$ | 17,0* $10^{26}$ |

[3] En la Tabla 18.2 se presentan valores de coeficiente de dilatación térmica, así como de composición y de otras propiedades, de aleaciones de aluminio y cobre utilizadas para cableado eléctrico.

[4]Se puede acceder a la descripción de distintas opciones de reparación en http://www.cpsc.gOv/cpscpub/pubs/516.pdf. (Última consulta, mayo de 2013).

para ser utilizado en el cableado de aluminio. En los acoplamientos mecánicos flexibles se utiliza una tuerca que gira sobre la conexión y se recubre con una capa de grasa que inhibe la corrosión, manteniendo una alta conductividad eléctrica en la unión.

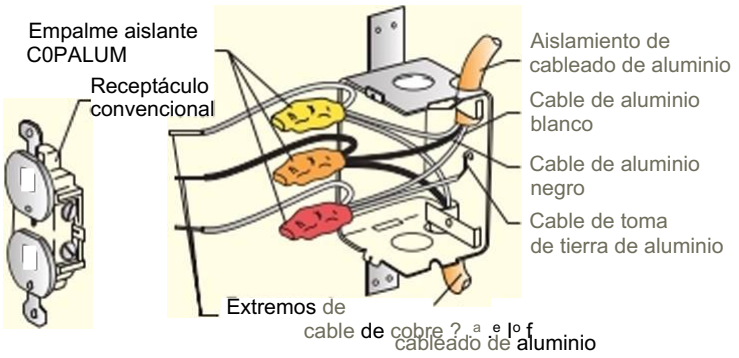
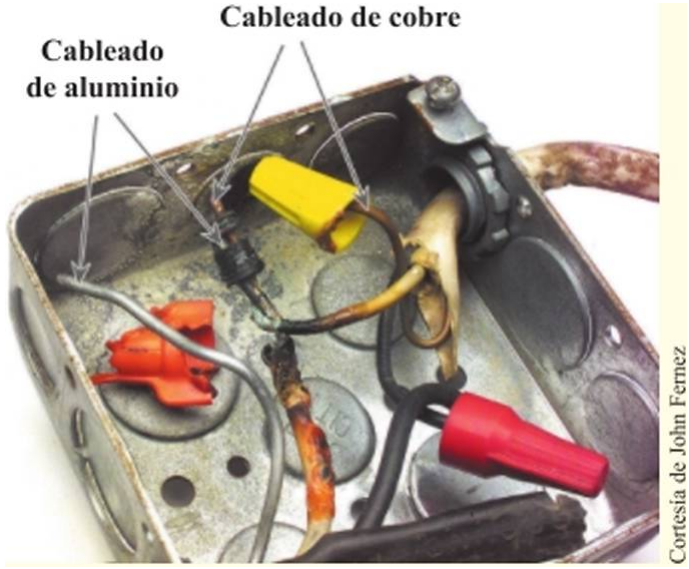



**Figura 19.10** Esquema de un dispositivo conector COPALUM que se utiliza en circuitos eléctricos con cable de aluminio. (Reproducción autorizada por US Consume!- Product Safety Commission).




Caja con conexiones de cableado de aluminio con cobre que ha experimentado un calentamiento excesivo. La conexión de la derecha (soporte amarillo) ha fallado por completo. Cortesía de John Femez

# Semiconductividad

La conductividad eléctrica de los materiales semiconductores no es tan elevada como la de los metales, pero, a pesar de ello, tienen algunas características eléctricas únicas que los hacen especialmente útiles. Las propiedades eléctricas de estos materiales son extremadamente sensibles a la presencia de impurezas, incluso en concentraciones muy pequeñas.

semiconductor intrínseco

semiconductor extrínseco

Los semiconductores intrínsecos son aquellos cuyo comportamiento eléctrico se basa en la estructura electrónica inherente al material puro. Cuando las características eléctricas están determinadas por átomos de impurezas, entonces se dice que el material es un semiconductor extrínseco.

## 19.10 SEMICONDUCTIVIDAD INTRÍNSECA

Los semiconductores intrínsecos se caracterizan por presentar una estructura de bandas de electrones como la que se muestra en la Figura 19.4J: a O K la banda de valencia está completamente llena y separada de la banda de conducción vacía por un intervalo prohibido de energía *(gap)* relativamente estrecho, generalmente inferior a 2 eV. Los dos semiconductores elementales son silicio (Si) y germanio (Ge), con intervalos prohibidos de energía de 1,1 y 0,7 eV, respectivamente. Ambos se encuentran en el Grupo IVA de la tabla periódica (Figura 2.8) y tienen enlaces covalentes.[5] Numerosos materiales compuestos semiconductores presentan también comportamiento intrínseco. Un conjunto de estos materiales es el formado por combinaciones de elementos de los Grupos IIIA y VA, como el arseniuro de galio (GaAs) y el antimoniuro de indio (InSb), que a menudo se denominan compuestos I1I-V. Hay compuestos de elementos de los Grupos IIB y VIA que también tienen comportamiento semiconductor, entre los que se incluye el sulfuro de cadmio (CdS) y el telururo de zinc (ZnTc). A medida que los dos elementos que forman estos compuestos están más separados, respecto a sus posiciones relativas en la tabla periódica, el enlace se hace más iónico, la magnitud del intervalo prohibido de energía aumenta y los materiales tienden a convertirse en aislantes. La Tabla 19.3 muestra los intervalos prohibidos de energía (gap) de algunos compuestos semiconductores.

[5]Las bandas de valencia de silicio y germanio corresponden a niveles de energía híbridos para los átomos aislados. Estas bandas de valencia !!¡bridadas se llenan completamente a O K.

Tabla 19.3
Valores de energía del intervalo prohibido (gap), de movilidad electrónica y huecos y de conductividad eléctrica intrínseca, para materiales semiconductores a temperatura ambiente.

| Material | Intervalo prohibido (eV) | Movilidad electrónica ($m^2/Vs$) | Movilidad de huecos ($m^2/Vs$) | Conductividad eléctrica (intrínseca) (Qui) [1] |
|---|---|---|---|---|
| Elementos | | | | |
| Ge | 0,67 | 0,39 | 0,19 | 2,2 |
| Si | 1,11 | 0,145 | 0,050 | 3,4 x 102[4] |
| Compuestos 1II-V | | | | |
| A1P | 2,42 | 0,006 | 0,045 | — |
| AISb | 1,58 | 0,02 | 0,042 | — |
| GaAs | 1,42 | 0,80 | 0,04 | 3 x 102’ |
| GaP | 2,26 | 0,011 | 0,0075 | — |
| InP | 1,35 | 0,460 | 0,015 | 2,5 x 102′* |
| InSb | 0,17 | 8.00 | 0,125 | 2 x $10^4$ |
| Compuestos II-VI | | | | |
| CdS | 2,40 | 0.040 | 0,005 | — |
| CdTc | 1,56 | 0,105 | 0,010 | — |
| ZnS | 3,66 | 0.060 | — | — |
| ZnTc | 2,4 | 0.053 | 0,010 | — |

Fuente: Reproducción autorizada por John Wiley & Sons. Ine.

*Autoevaluación 19.3* ¿Cuál de los dos compuestos ZnS y CdSc tiene un intervalo prohibido de energía mayor? Justificar la respuesta.

(Respuesta en www.reverte.com/microsites/callister2e).

## Concepto de hueco

En los semiconductores intrínsecos, cada electrón excitado en la banda de conducción deja un electrón ausente en uno de los enlaces covalentes o, en la terminología de bandas, un estado electrónico vacante en la banda de valencia, tal como se muestra en la Figura 19.66/' Bajo la influencia de un campo eléctrico, la posición de este electrón ausente de la red cristalina es ocupada por otro electrón de valencia para completar el enlace pero, a su vez, deja un electrón ausente en otra posición. Como esta situación se repite sucesivamente, se puede suponer que el electrón ausente se mueve (Figura 19.11). Este proceso se simplifica tratando el electrón ausente de valencia como una partícula cargada positivamente, llamada *hueco.* Se considera que la carga del hueco es de la misma magnitud que la del electrón, pero de signo opuesto (+1,6 * 10 [ly]C). Así en presencia de un campo eléctrico, los electrones excitados y los huecos se desplazan en direcciones opuestas. Además, en los semiconductores tanto los electrones como los huecos son dispersados por las imperfecciones de red.

## Conductividad intrínseca

La conductividad eléctrica de un semiconductor intrinseco depende de las concentraciones de electrones y huecos y de sus movilidades

Puesto que en un semiconductor intrínseco hay dos tipos de portadores de carga (electrones libres y huecos), la expresión para la conductividad eléctrica debe modificarse para incluir un término que tenga en cuenta la contribución de los huecos en la corriente. Por consiguiente, se escribe:

$$o = n + p \tag{19.13}$$

[6]En semiconductores y aislantes, los huecos (y los electrones libres) se crean cuando se producen transiciones electrónicas de estados completos de la banda de valencia a estados vacíos de la banda de conducción (Figura 19.6). En metales, las transiciones electrónicas ocurren normalmente de estados llenos a vacíos dentro de la misma banda (Figura 19.5), sin creación de huecos.

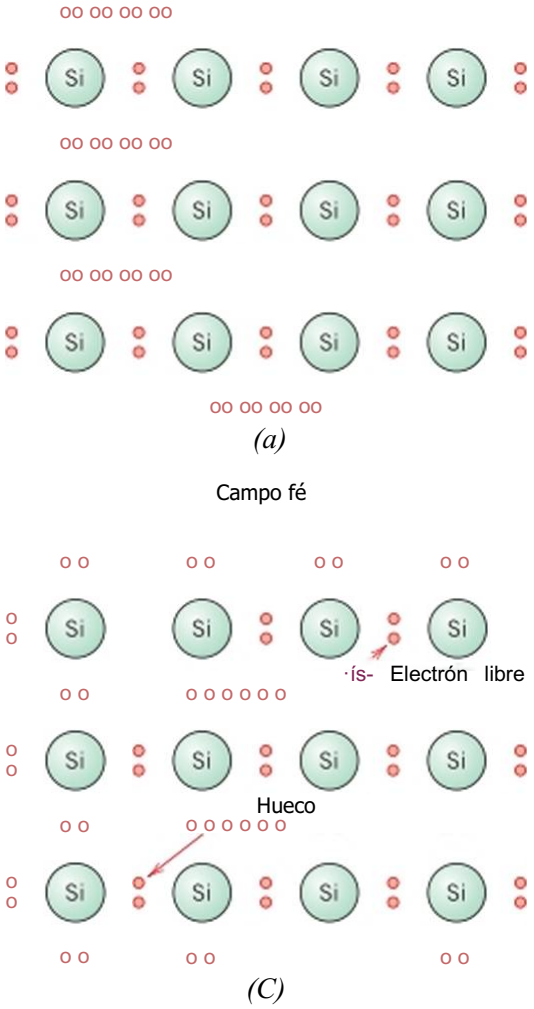



**Figura 19.11** Modelo de conducción eléctrica por electrón ligado en el silicio intrínseco: *(a)* antes de la excitación, (ó) y (c) después de la excitación (movimientos posteriores de electrones libres y huecos en respuesta a la acción de un campo eléctrico externo).

donde*p* es el número de huecos por metro cúbico *y* $p_h$ es la movilidad de éstos. La magnitud de $p_h$ en los semiconductores es siempre inferior a /z$_{(1}$. En semiconductores intrínsecos cada electrón promovido a través del intervalo prohibido de energía deja un hueco en la banda de valencia, por tanto,

$$/? = p = n_i \tag{19.14}$$

Conductividad eléctrica de un semiconductor intrínseco en función de la concentración de los portadores intrínsecos

donde *n,* se conoce como *concentración de portadores intrínsecos.* Así,

$$rr = n\,|e|(/z_c + p_h) = p|e|(/í_e + //;,) \tag{19.15}$$

$$= \qquad + Ph)$$

Las conductividades intrínsecas a temperatura ambiente y las movilidades de electrones y huecos para varios materiales semiconductores se muestran en la Tabla 19.3.

## PROBLEMA RESUELTO 19.1

### Cálculo de la concentración de portadores intrínsecos a temperatura ambiente para el arseniuro de galio

Para el arseniuro de galio intrínseco, la conductividad eléctrica a temperatura ambiente es de 3 x 10 (Q m) las movilidades de electrones y huecos son, respectivamente, 0,80 y 0,04 nr/V s. Calcular la concentración de portadores intrínsecos $n_i$ a temperatura ambiente.

*Solución*

Dado que el material es un semiconductor intrínseco, la concentración de portadores puede calcularse utilizando la ecuación 19.15, según se indica

$$n_i = \sqrt{\frac{a}{+fh)}}$$

$$3 \times IO'^{7}(íl\text{-}m)^{1-}$$

$$' (1{,}6 \times 10^{-19}C)[(0{,}80 + 0{,}04)m^2/V^*s]$$

$$= 2{,}2 \times 10^{12}m^{3-}$$

## 19.11 SEMICONDUCCIÓN EXTRÍNSECA

Virtualmente todos los semiconductores comerciales son *extrínsecos',* es decir, el comportamiento eléctrico está determinado por impurezas que, incluso en pequeñas concentraciones, introducen electrones o huecos en exceso. Por ejemplo, una concentración de impurezas de 1 átomo en $10^{l?}$ es suficiente para convertir el silicio en extrínseco a temperatura ambiente.

### Semiconducción extrínseca de tipo *n*

Para ilustrar cómo se consigue la semiconducción extrínseca, conviene considerar de nuevo el semiconductor de silicio elemental. Un átomo de Si tiene cuatro electrones y cada uno de ellos participa en el enlace covalcntc con uno de los cuatro átomos de Si contiguos. Suponer que se añade un átomo de una impureza de valencia 5 como impureza sustitucional; los átomos podrían ser del Grupo VA de la tabla periódica (p. e., P, As y Sb). Sólo cuatro de los cinco electrones de valencia de los átomos de esta impureza pueden participar en el enlace debido a que sólo existen cuatro posibles enlaces con los átomos vecinos. El electrón extra está débilmente ligado a la región en torno al átomo de impureza mediante una débil atracción clcctrocstática, como se ilustra en la Figura 19.12a. La energía de enlace de este electrón es relativamente pequeña (del orden de 0,001 eV) y, por tanto, es fácilmente separado del átomo de impureza, en cuyo caso se convierte en un electrón libre o de conducción (Figuras 19.12/? y 19.12c).

El estado de energía de este electrón se puede interpretar desde la estructura de bandas de energía de los átomos. Para cada electrón débilmente enlazado, existe un nivel de energía o estado energético que está localizado dentro del intervalo prohibido de energía, justo por debajo de la banda de conducción (Figura 19.13a). La energía de enlace del electrón corresponde a la energía requerida para excitarlo desde uno de los estados de la impureza a un estado dentro de la banda de conducción, y cada excitación (Figura 19.13/?) suministra un electrón a la banda de conducción. Una impureza de este tipo se denomina *donadora* o *donante.* Puesto que cada electrón cedido por el donante se excita a partir de un nivel de energía de la impureza, no se forma ningún hueco en la banda de valencia.

**estado donador o donante**

A temperatura ambiente, la energía térmica disponible es suficiente para excitar un gran número de electrones a partir de su estado donador o donante; además, también ocurren algunas transiciones intrínsecas entre la banda de valencia y la de conducción, tal como se muestra en la Figura 19.6/?, aunque en grado insignificante. Por consiguiente, el número de electrones en la banda de conducción excede en mucho al número de huecos en la banda de valencia (a » /?) y el primer término del miembro de la derecha de la Ecuación 19.13 es muy superior al segundo, es decir,

Dependencia de la conductividad con la concentración y la movilidad de los electrones para un semiconductor extrínseco de tipo n

$$o = n\,|e|/z_e \tag{19.16}$$

Un material de este tipo se denomina semiconductor extrínseco de *tipo n.* Los electrones son los *portadores mayoritarios de carga* debido a su densidad y concentración; los huecos, por su parte, se denominan *portadores minoritarios de carga.* Para los semiconductores de tipo *n,* el nivel de Fermi está desplazado hacia arriba en el intervalo prohibido, hasta posiciones cercanas a estados donantes. Su posición exacta es función de la temperatura y de la concentración de donadores.

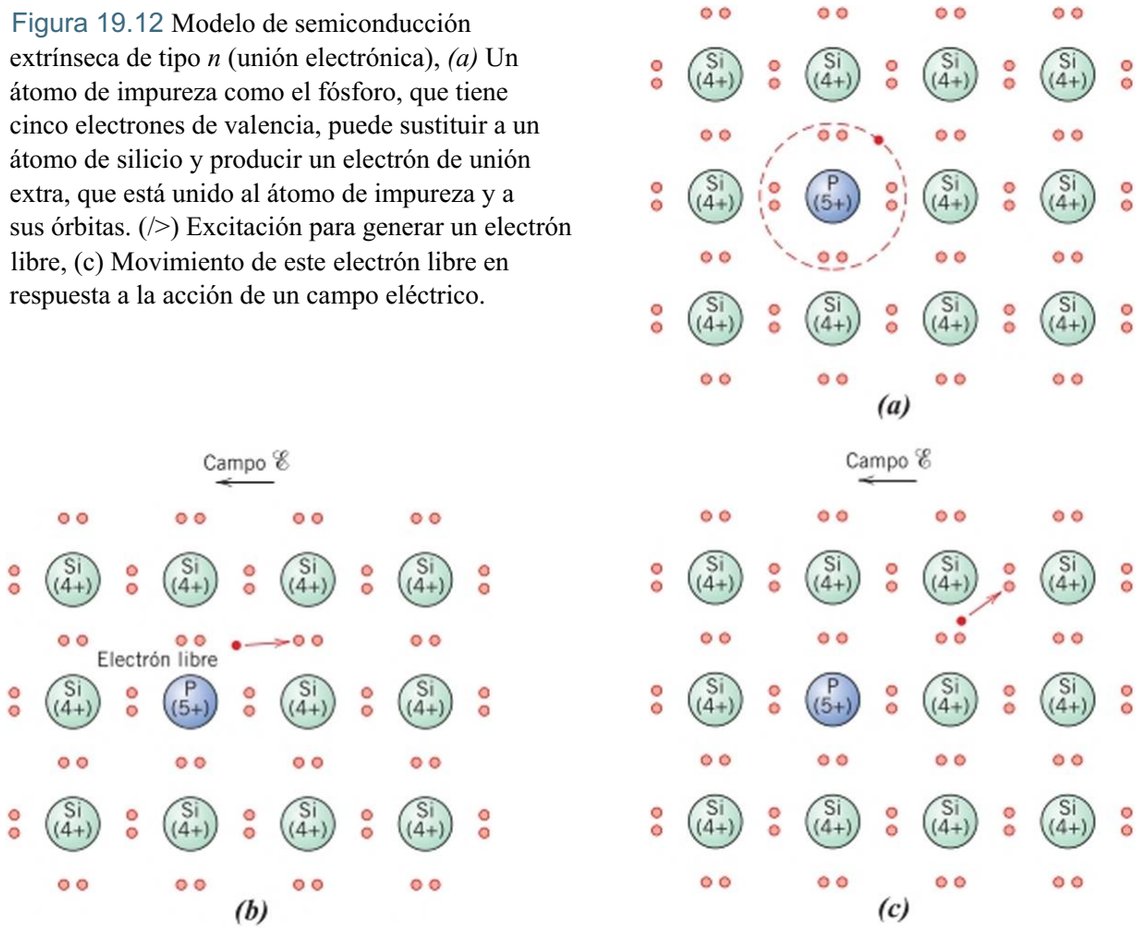



Figura 19.12 Modelo de semiconducción extrínseca de tipo *n* (unión electrónica), *(a)* Un átomo de impureza como el fósforo, que tiene cinco electrones de valencia, puede sustituir a un átomo de silicio y producir un electrón de unión extra, que está unido al átomo de impureza y a sus órbitas. (/>) Excitación para generar un electrón libre, (c) Movimiento de este electrón libre en respuesta a la acción de un campo eléctrico.

## Semiconducción extrínseca de tipo *p*

Un efecto contrario se produce cuando al silicio o al germanio se le añaden impurezas trivalentes sustitucionaics, tales como aluminio, boro y galio del Grupo IIIA de la tabla periódica, ya que uno de los enlaces covalentes alrededor de cada uno de estos átomos resulta deficitario en un electrón. Esta deficiencia se considera como un hueco débilmente unido a un átomo de impureza. El hueco se puede liberar del átomo por la transferencia de un electrón desde un átomo adyacente, tal como se ilustra en la Figura 19.14. Básicamente, el electrón y el hueco intercambian sus posiciones. Un hueco móvil se considera que está en un estado excitado y participa en el proceso de conducción, de manera análoga a la participación de un electrón excitado de un estado donante, que se ha descrito anteriormente.

Las excitaciones extrínsecas, en las que se generan huecos, también se pueden representar utilizando el modelo de bandas. Cada átomo de impureza introduce un nivel de energía dentro del intervalo prohibido, por encima, aunque muy cerca, del máximo de la banda de valencia (Figura 19.15a). Se puede entender como que se crea un hueco en

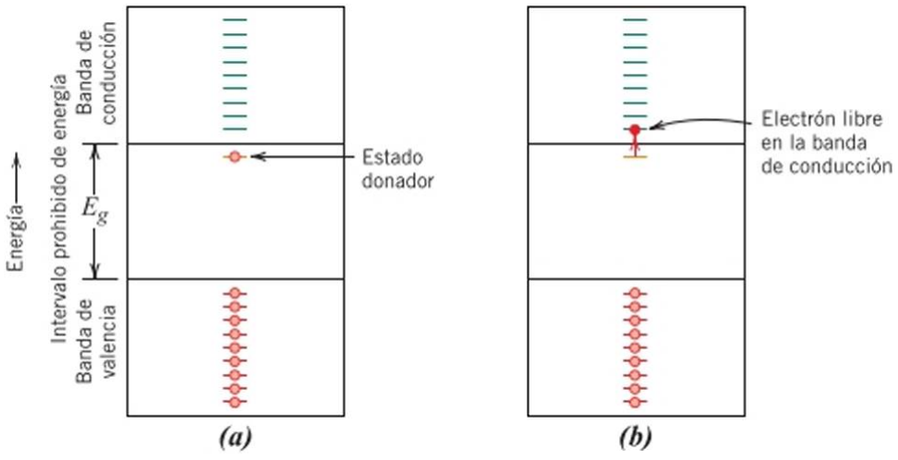



Figura 19.13 *(a)* Esquema de la estructura de bandas de energía para el nivel de una impureza donadora situada en el intervalo prohibido de energía (gap) y justo por debajo de la banda de conducción. (/?) Excitación desde un estado donador para generar un electrón libre en la banda de conducción.

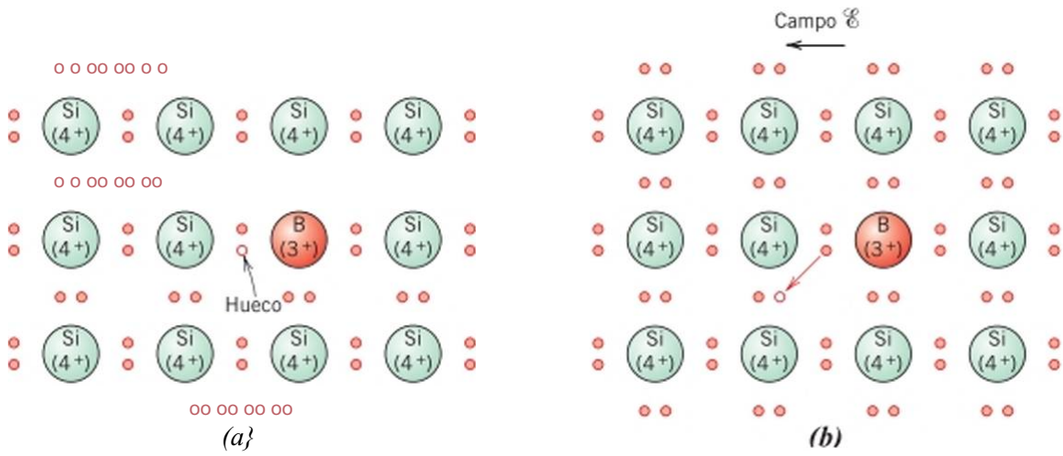



Figura 19.14 Modelo de semiconducción extrínseca de tipo *p* (unión electrónica). (¿/) Un átomo de impureza como el boro, que tiene tres electrones de valencia, puede sustituir a un átomo de silicio y producir una deficiencia de un electrón de valencia, es decir, se genera un hueco asociado con el átomo de impureza, (¿>) Movimiento de este hueco en respuesta a la acción de un campo eléctrico.

la banda de valencia por la excitación térmica de un electrón desde la banda de valencia hasta este estado electrónico de la impureza, tal como se muestra en la Figura 19.15/?. En una transición de este tipo sólo se genera un portador: un hueco en la banda de valencia. M> se crea un electrón libre ni en el nivel de la impureza ni en la banda de conducción. Una impureza de este tipo se denomina *aceptante* o *aceptara,* porque es capaz de aceptar un electrón de la banda de valencia, dejando detrás un hueco. Por consiguiente, el nivel de energía dentro del intervalo prohibido introducido por este tipo de impurezas se denomina estado aceptor o aceptante.

estado aceptor o aceptante

Para este tipo de conducción extrínseca, la concentración de huecos es mucho mayor que la de electrones *(p » n)* y en estas circunstancias un material se denomina de tipo *p* porque las partículas cargadas positivamente son las principales responsables de la conducción eléctrica. Desde luego, los huecos son los portadores mayoritarios y los electrones están presentes en concentraciones minoritarias. Esto origina predominio del segundo término del segundo miembro de la Ecuación 19.13, o bien

Dependencia de la conductividad con la concentración y la movilidad de los huecos para un semiconductor extrínseco de tipo *p*

$$* - pH/O, \tag{19.17}$$

Para semiconductores de tipo *p* el nivel de Fermi está situado dentro del intervalo prohibido, cerca del nivel aceptante.

Los semiconductores extrínsecos (tanto *n* como *p)* se fabrican a partir de materiales que inicialmente tienen una pureza muy alta, habitualmente con concentraciones de impurezas del orden de $10^{7}$ %at. Entonces se añaden concentraciones controladas de donantes

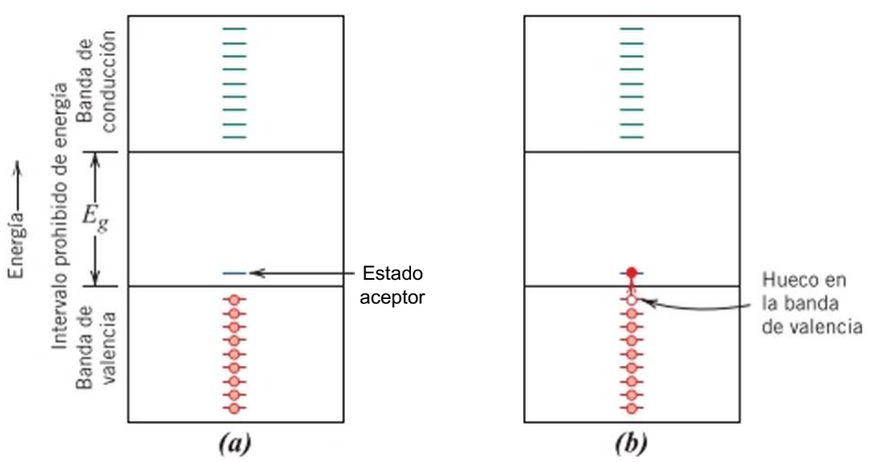



Figura 19.15 *(a)* Esquema de bandas de energía para una impureza aceptora localizada dentro del intervalo prohibido *(gap)* y justo por encima de la banda de valencia. (/>) Excitación de un electrón en niveles aceptores, dejando un hueco en la banda de valencia.

o aceptantes usando diversas técnicas. Este proceso de aleación de los materiales semiconductores se denomina dopaje.

dopaje

En los semiconductores extrínsecos se crea un gran número de portadores (electrones o huecos, según el tipo de impureza) a temperatura ambiente por la energía térmica disponible. Como consecuencia, las conductividades eléctricas en los semiconductores extrínsecos a temperatura ambiente son relativamente elevadas. La mayoría de estos materiales se diseñan para ser usados en dispositivos electrónicos que funcionan a temperatura ambiente.

---

*Autoevaluación 19.4* A temperaturas relativamente altas, los materiales semiconductores dopados, tanto donantes como aceptantes, presentan un comportamiento intrínseco (Sección 19.12). A partir de los contenidos de la Sección 19.5 y de esta sección, esquematizar la energía de Fcrmi frente a la temperatura para un semiconductor de tipo *n* hasta una temperatura a la que se haga intrínseco. Considerar que estas posiciones corresponden a la parte superior de la banda de valencia y a la parte inferior de la banda de conducción.

*Autoevaluación 19.5* Cuando se añade Zn a un compuesto semiconductor GaAs, ¿actúa como donador o como accptor? ¿Por qué? (Suponer que el Zn es una impureza de sustitución).

(Respuestas en www.reverte.com/microsites/callister2e).

## 19.12 DEPENDENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DE PORTADORES RESPECTO DE LA TEMPERATURA

En la Figura 19.16 se representa el diagrama del logaritmo de la concentración de portadores *intrínsecos n¡* frente a la temperatura, para el silicio y el germanio. Son dignas de mención un par de características de este gráfico. En primer lugar, las concentraciones de electrones y huecos aumentan con la temperatura, ya que a más temperatura, hay más energía térmica disponible para excitar electrones desde la banda de valencia a la banda de conducción (Figura 19.6/?). Además, en todas las temperaturas, la concentración de portadores del Ge es mayor que la del Si. Este efecto es debido a la que el intervalo prohibido de energía es menor en el germanio (0,67 frente a 1,11 eV, Tabla 19.3). Por tanto, para Ge, a cualquier temperatura, se excitan más electrones a través de su intervalo prohibido de energía.

Sin embargo, el comportamiento de la concentración de portadores en un semiconductor *extrínseco* frente a la temperatura es muy diferente. Por ejemplo, la concentración de electrones frente a la temperatura para el silicio dopado con $10^{21}$ m $^{3}$ de átomos de fósforo, se representa en la Figura 19.17 (se puede comparar con la curva de trazos que corresponde a Si intrínseco, tomada de la Figura 19.16). Se observa la existencia de tres regiones en la curva de un semiconductor extrínseco. A temperaturas intermedias (aproximadamente entre 150 y 475 K.) el semiconductor es de tipo *n* (en tanto que P es una impureza donadora) y la concentración de electrones es constante; esto se denomina *región de temperatura extrínseca?* Los electrones en la banda de conducción son excitados desde el estado de donadores del fósforo (Figura 18.13/?) y dado que la concentración de electrones es aproximadamente igual al contenido de P (l,$0^{21}$ m $^{3}$), prácticamente todos los átomos de fósforo han sido ionizados (es decir, han donado electrones). Además, las excitaciones de los semiconductores intrínsecos a través del intervalo prohibido son insignificantes en relación con estas excitaciones de donadores extrínsecos. El rango de temperaturas superiores en las que existe esta región extrínseca depende de la concentración de impurezas; además, la mayoría de los dispositivos de estado sólido están diseñados para funcionar dentro de este intervalo de temperatura.

/\ bajas temperaturas, aproximadamente por debajo de 100 K (Figura 19.17), la concentración de electrones cae drásticamente y se aproxima a cero si la temperatura disminuye a cerca

Es preciso observar que las formas de la curva del Si en la Figura 19.16 y la curva en la Figura 19.17 no son equivalentes, aunque en ambos casos se representan parámetros idénticos. Esta disparidad se debe a las escalas de los ejes de los gráficos: la escala de temperatura (eje horizontal, en ambos gráficos) es lineal, mientras que el eje de concentración de portadores es logarítmico en la Figura 19.16 y lineal en la Figura 19.17.

[s]En ocasiones, para semiconductores dopados con donadores, esta zona se llama región de *saturación;* para materiales dopados con aceptores, se suele denominar región de *agotamiento.*

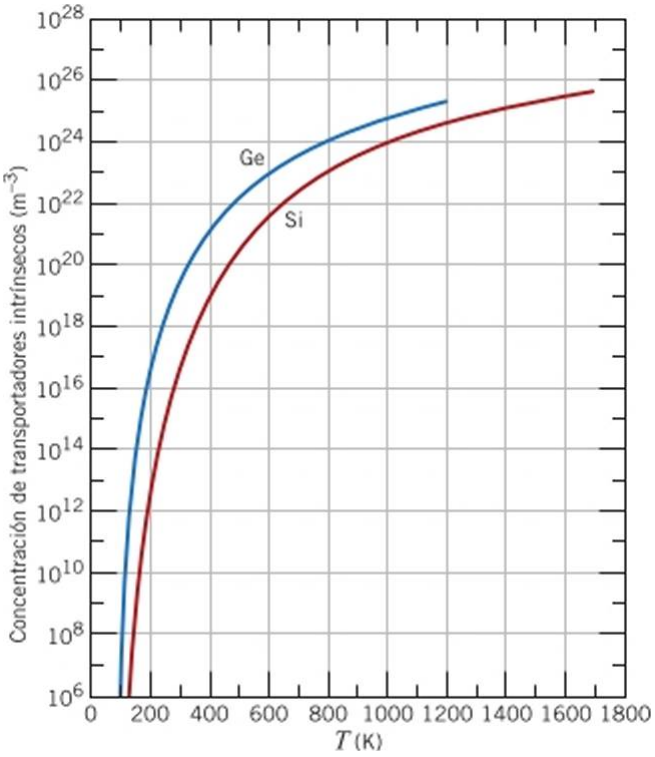



Figura 19.16 Concentración de portadores intrínsecos (escala logarítmica) en función de la temperatura para germanio y silicio. (De C. D. Thurmond, "The Standard Thermodynamic Functions for the Formation of Electrons and Holes in Ge, Si, GaAs, and GaP", *Journal of the Electrochemical Society,* 122, [8], 1139(1975). Reproducción autorizada por The Electrochemical Society, Inc.).

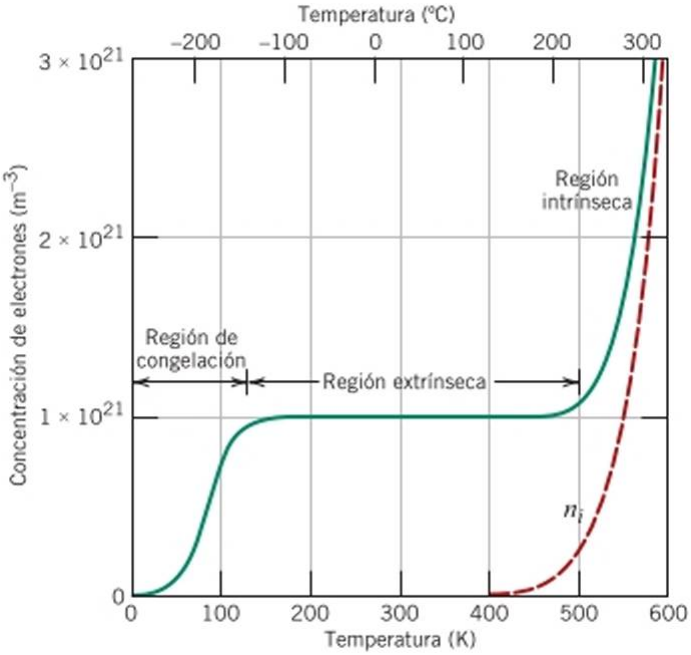



Figura 19.17 Concentración de electrones frente a la temperatura para el silicio (tipo //) dopado con $10^{21}$ m $^{-'}$ de una impureza donadora y para el silicio intrínseco (línea discontinua). En el gráfico se señalan las regiones de temperatura de congelación (/teeze-owí), extrínseca e intrínseca. (De S. M. Szc, *Semiconductor Devices, Physics and Technology.* Copyright © 1985 por Bell Telephone Laboratories, Inc. Reimpresión autorizada por John Wilcy & Sons, Inc.).

de 0 K. A estas temperaturas, la energía térmica es insuficiente para excitar electrones desde el nivel P donador en la banda de conducción, y esta zona se denomina *región de temperatura de congelación* ya que los portadores de carga (electrones) se "congelan" en los átomos dopantes.

Por último, en el extremo superior de la escala de temperatura de la Figura 19.17, la concentración de electrones aumenta por encima del contenido de P y el perfil asintótico de la curva intrínseca aumenta con la temperatura. Esta zona se denomina *región de temperatura intrínseca* porque a estas temperaturas elevadas, el semiconductor se convierte en intrínseco, la concentración de portadores de carga es el resultado de excitaciones de electrones a través del intervalo prohibido y se ha agotado completamente la contribución del donador con el aumento de la temperatura.

*Autoevaluación 19.6* A partir de la Figura 19.17, indicar si la temperatura a la que se convierte en un semiconductor intrínseco aumenta, permanece esencialmente igual o disminuye a medida que aumenta el nivel de dopaje. ¿Por qué?

(Respuesta en www.reverte.com microsites/callistcr2e).

## 19.13 FACTORES QUE AFECTAN LA MOVILIDAD DE PORTADORES

La conductividad (o resistividad) de un material semiconductor depende de las concentraciones de electrones y/o huecos y, además, está en función de las movilidades de los portadores de carga (Ecuación 19.13), es decir, de la facilidad con la que se transportan electrones y huecos a través del cristal. Por otra parte, las magnitudes de las movilidades de electrones y huecos están influenciadas por la presencia de esos mismos defectos cristalinos que son responsables de la dispersión de electrones en metales: las vibraciones térmicas (p. ej., temperatura) y los átomos de impureza. A continuación se expone la forma en que influye el contenido de impurezas dopantes y la temperatura en las movilidades de electrones y de huecos.

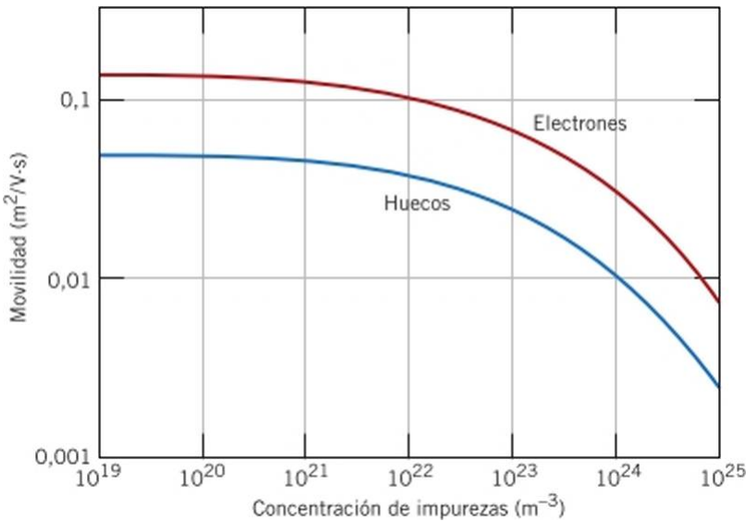



**Figura 19.18** Relación entre movilidades de electrones y de huecos, para el silicio a temperatura ambiente, y la concentración de dopantes (escala logarítmica). (Adaptación de W. W. Gärtner, "Temperature Dependence of Junction Transistor Parameters", *Proc. of the IRE,* 45, 667, 1957 Copyright © 1957 IRE, ahora IEEE).

## Influencia del contenido de dopante

La Figura 18.18 representa la dependencia, a temperatura ambiente, de las movilidades de electrones y huecos en el silicio como una función del contenido de dopante (tanto accptor como donador). Se destaca que los dos ejes de este gráfico están en escala logarítmica. A concentraciones de dopante de menos de, aproximadamente, $10^{2}$" m \ las movilidades de ambos tipos de portadores están en sus niveles máximos y son independientes de la concentración del dopante. Además, disminuyen con el aumento del contenido de impurezas. Es también digno de mención que la movilidad de los electrones es siempre mayor que la movilidad de los huecos.

## Influencia de la temperatura

La relación de las movilidades de electrones y huecos con la temperatura para el silicio, se representa en las Figuras 19.19« y 19.196, respectivamente, en las que se muestran curvas correspondientes a diversos contenidos de impurezas dopantes para ambos tipos de portadores. Es preciso considerar que, en ambas gráficas, los conjuntos de ejes se escalan logarítmicamente. De estas gráficas se desprende que, para concentraciones de dopantes de $10^{24}$ m $^{3}$ y menores, las movilidades tanto de electrones como de huecos, disminuyen en magnitud con el aumento de la temperatura. De nuevo, este efecto se debe a una mayor dispersión térmica de los portadores. Tanto para electrones como para huecos, a niveles de dopante por debajo de $1O^{20}$ m ' la dependencia de la movilidad con la temperatura es independiente de la concentración donante/aceptor (representada por una sola curva). También, para concentraciones superiores a $IO^{20}$ m \ las curvas en ambos gráficos se aprecian valores progresivamente menores de movilidad a medida que aumenta el nivel de dopante. Estos dos últimos efectos son consistentes con los datos presentados en la Figura 19.18.

Estos tratamientos previos han analizado la influencia de la temperatura y el contenido de dopante, tanto en la concentración como en la movilidad de los portadores. Una vez determinados los valores de «, $p$, $p_e$ y $p_h$ para una concentración específica de donante/aceptor, a una temperatura determinada (usando las figuras 19.16 hasta la 19.19), es posible calcular $o$ usando las Ecuaciones 19.15, 19.16 o 19.17.

*Autoevaluación 19.7* A partir de la cun a de concentración de electrones frente a la temperatura del silicio de tipo $n$ que se muestra en la Figura 19.17 y conociendo la dependencia del logaritmo de la movilidad de los electrones frente a la temperatura (Figura 19.19«), esquematizar el logaritmo de la conductividad eléctrica frente a la temperatura para silicio dopado con $10^{21}$ m ' de una impureza donante. Explicar brevemente la forma de esta curva. Recordar que la ecuación 19.16 expresa la dependencia de la conductividad de un semiconductor respecto a la concentración y la movilidad de los electrones.

(Respuesta en www.reverte.com/microsites/cailister2e).

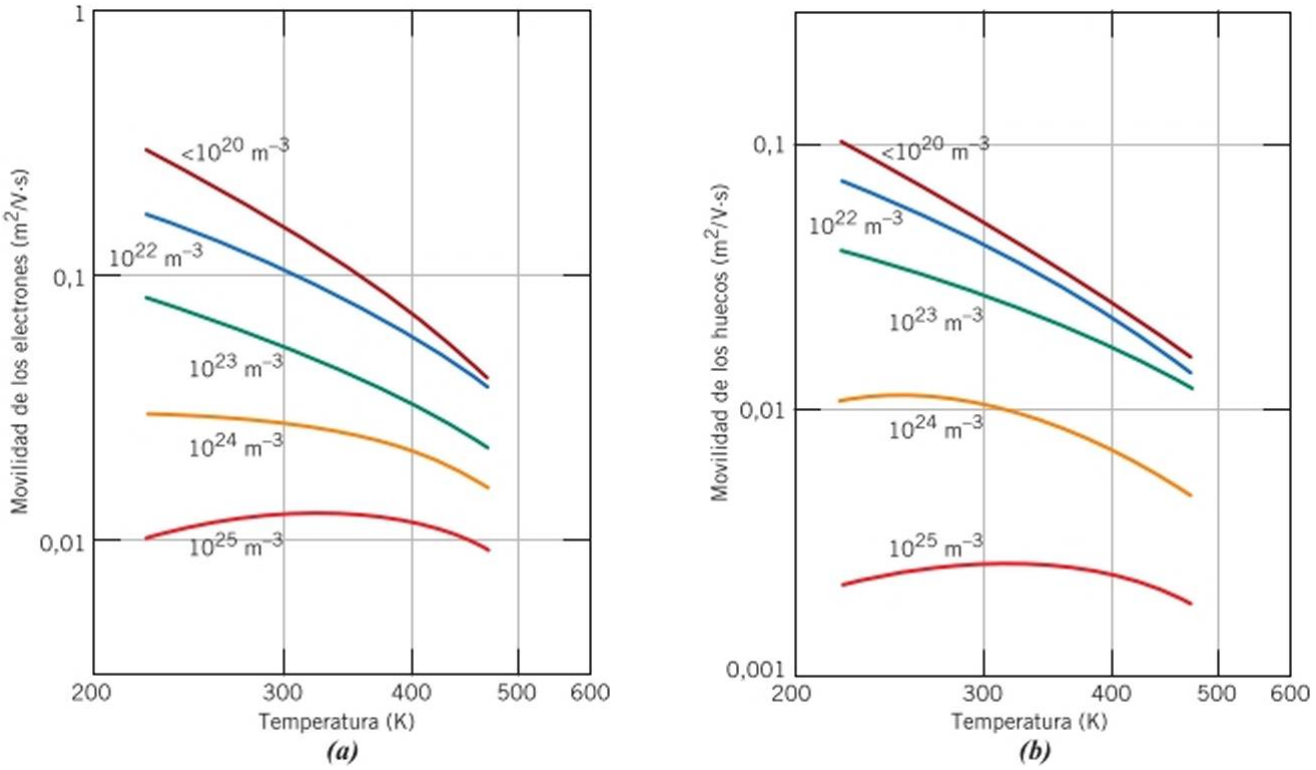



Figura 19.19 Relación entre la movilidad de *(a)* electrones y (/?) huecos y la temperatura para el silicio dopado con diversas concentraciones de donadores y accptorcs. En ambos casos, los ejes están en escala logarítmica. (De W. W. Gärtner, "Temperature Dependence of Junction Transistor Parameters", *Proc, of the IRE,* 45, 667, 1957 Copyright © 1957 IRE, ahora IEEE).

## PROBLEMA RESUELTO 19.2

### Determinación de la conductividad eléctrica del silicio intrínseco a 150 °C

Calcular la conductividad eléctrica del silicio intrínseco a 150 °C (423 K).

*Solución*

Este problema puede resolverse usando la Ecuación 19.15, que requiere la especificación de valores para $n_b$ $fl_e$ y De la Figura 19.16, se tiene que para el Si a 423 K $n_t$ vale 4 x $10^{1\prime\prime}$ m '. Además, las movilidades intrínsecas de los electrones y de los huecos se toman de las curvas de <1O$^{20}$ m $^{3}$ en las figuras 19.19« y 19.19/?, respectivamente; a 423 K, $/1_e$ = 0,06 m$^2$/V-s y $u_h$ = 0,022 m-''V-s (tanto el eje de movilidad como el de temperatura están en escala logarítmica). Finalmente, con la ecuación 19.15 se calcula la conductividad según

$$<T = \quad + //*)$$

$$= (4 \times 10^{19} m^{3-})(l,6 \times 10'' C)(0,06\ m^2/V-s + 0,022\ nr/V-s)$$

$$= 0,52\ (Í2-m)^{1}$$

## PROBLEMA RESUELTO 19.3

### Cálculos de conductividad eléctrica para silicio extrínseco a temperatura ambiente y a temperatura elevada

Se añaden $10^{23}$ m $^{3}$ átomos de arsénico a silicio de alta pureza.

(a) Este material, ¿es de tipo *n* o de tipo p?

(b) Calcular la conductividad eléctrica de este material a temperatura ambiente.

(c) Calcular la conductividad a 100 °C (373 K).

*Solución*

(a) El arsénico es un elemento del Grupo VA (Figura 2.8) y, por tanto, actúa como un donador en silicio, lo que significa que este material es de tipo *n.*

(b) A temperatura ambiente (298 K), el material está dentro de la región de temperatura extrínseca de la Figura 19.17, lo que significa que prácticamente todos los átomos de arsénico han donado electrones *(n* = $10^{2}$' m '). Además, en la medida en que este material es extrínseco de tipo w, la conductividad puede calcularse utilizando la ecuación 19.16. En consecuencia, es necesario determinar la movilidad de electrones para una concentración de donantes de $1O^{23}$ m $^{3}$. Se puede hacer usando la Figura 19.18: a $1O^{23}$ m $^{3}$, $//_{t}$, = 0,07 $m^2/V$-s (los dos ejes de la Figura 19.18 están en escala logarítmica). Por lo tanto, la conductividad se calcula según

$$\begin{aligned} ct &= «|e|p_e \\ &= (10^{23}\ m^{3-})(l{,}6 \times 10^{19}\ C)(0{,}07\ m^2/V\ s) \\ &= 112O((2m)^{-'} \end{aligned}$$

(c) Para resolver la conductividad de este material a 373 K, se usa de nuevo la ecuación 19.16 con el valor de movilidad de los electrones a esta temperatura. Desde la curva de $1O^{23}$ m $^{3}$ de la Figura 19.19«, a 373 K, se tiene que $//_{c}$ = 0,04 $m^2/V$-s, lo que conduce a

$$\begin{aligned} « &= n \\ &= (10^{23}\ m^{3-})(l{,}6 \times 10^{19-}C)(0{,}04\ m^2/V\text{-}s) \\ &= 640(íl \cdot m)^{-l} \end{aligned}$$

## EJEMPLO DE DISEÑO 19.1

### Dopaje del silicio con impurezas aceptoras

Un material de silicio extrínseco de tipo *p* ha de tener una conductividad de 50 (íl-m)'$^{1}$ a temperatura ambiente. Especificar un tipo de impureza accptora que pueda ser utilizada, así como su concentración en porcentaje atómico, para garantizar las características eléctricas.

*Solución*

En primer lugar, los elementos que, añadidos al silicio, lo hacen de tipo *p* se encuentran en un grupo a la izquierda del silicio en la tabla periódica. Estos incluyen los elementos del Grupo IIIA (Figura 2.8): boro, aluminio, galio c indio.

Dado que este material es extrínseco y de tipo *p (p » n),* la conductividad eléctrica es una función tanto de la concentración de huecos como de la movilidad de los mismos, de acuerdo con la Ecuación 19.17. Adicionalmente, se supone que a temperatura ambiente todos los átomos dopantes del acepto!- han aceptado electrones para formar huecos (región extrínseca de la Figura 19.17); es decir, el número de huecos es aproximadamente igual a la cantidad de impurezas aceptoras, $N_a$.

Este problema se complica por el hecho de que $p_h$ es dependiente del contenido de impurezas, según la Figura 19.18. En consecuencia, un enfoque para resolver este problema es el ensayo y error: suponer una concentración de impurezas y, a continuación, calcular la conductividad utilizando este valor y el correspondiente a la movilidad de los huecos de la cun a de la Figura 19.18. Luego, a partir de este resultado, repetir el proceso, suponiendo otra concentración de impurezas.

Por ejemplo, seleccionando un valor de $N_a$ (es decir, un valor de *p)* de $10^{22}$ m $^{3}$, a esta concentración la movilidad de los huecos es de aproximadamente 0,04 $m^2/V$-s (Figura 19.18). Estos valores producen una conductividad de

$$a = p|e|p^* = (10^{22}m\ ')(1{,}6 \times 10^{19}C)(0{,}04\ m^2/V\text{-}s)$$

$$= 64(í2m)^{-'}$$

que es un valor situado en la parte superior. La disminución del contenido de impurezas de un orden de magnitud, a $10^{21}$ m \ proporciona sólo un ligero aumento de,//,, de unos 0,045 $m^2/V$-s (Figura 19.18). Por tanto, la conductividad resultante es

$$o = (10^{21}\ m^{3-})(1{,}6 \times 10^{9\prime-}\ C)(0{,}045\ m^2/V\text{-}s)$$
$$= 7{,}2\ (íl\ m)^{1-}$$

Ajustando con precisión estos números, se logra una conductividad de 50 (íl-m) [1] cuando $N_a = p \sim 8 \times 10^{21}$ m Con este valor de $N_a$,p!, se mantiene en, aproximadamente, 0,04 nr/V-s.

Para calcular la concentración de impurezas accptoras en porcentaje atómico se requiere, en primer lugar, determinar el número de átomos de silicio por metro cúbico, $A_{si}$, utilizando la Ecuación 6.2,

$$\frac{(6{,}022 \times 10^{23}\ \text{átomos/mol})(2{,}33\ \text{g/cm}^3)(10^6\ \text{cm}^3/\text{m}^3)}{28{,}09\ \text{g/mol}}$$
$$= 5 \times 10^{28} m^{3-}$$

La concentración de impurezas accptoras en porcentaje atómico ($C'_{tí}$) es simplemente el cociente entre $N_a$ y $N_a$ + ;$V_{Sí}$, multiplicada por 100, o

$$C'_a = \frac{8 \times 10^{2y}\ m^{-3}}{(8 \times 10^{21}\ m^{-3}) + (5 \times 10^{28}\ m^{-3})} \times 100 = 1{,}60 \times 10$$

Por tanto, un material de silicio de tipo *p* que tenga una conductividad eléctrica de 50 (Q· m) [1] a temperatura ambiente, debe contener 1,60 x 10 ? %at de boro, aluminio, galio o indio.

## 19.14 EL EFECTO HALL

**efecto Hall**

F.n algunos materiales, en ocasiones se desea determinar el tipo de portadores mayoritarios, su concentración y su conductividad. Tales determinaciones no son posibles a partir de una simple medida de la conductividad y es necesario medir el efecto Hall. Éste es el resultado del fenómeno por el cual un campo magnético, aplicado perpendicularmente a la dirección del movimiento de una partícula cargada, ejerce una fuerza sobre la partícula que es perpendicular tanto al campo magnético como a la dirección del movimiento de la partícula.

Para demostrar el efecto Hall se puede considerar la geometría de la probeta mostrada en la Figura 19.20, en forma de paralelepípedo con un vértice situado en el origen de coordenadas cartesianas. Como respuesta a un campo magnético aplicado, los electrones o los huecos se mueven en la dirección x y producen una corriente $I_x$. Cuando se aplica un campo magnético en la dirección z (indicado por *B.)* la fuerza resultante sobre los portadores de carga hará que éstos sean desviados en la dirección y: los huecos (portadores cargados positivamente) hacia la cara de la derecha de la muestra y los electrones (portadores cargados negativamente) hacia la cara izquierda, como se indica en la figura. Por tanto se formará

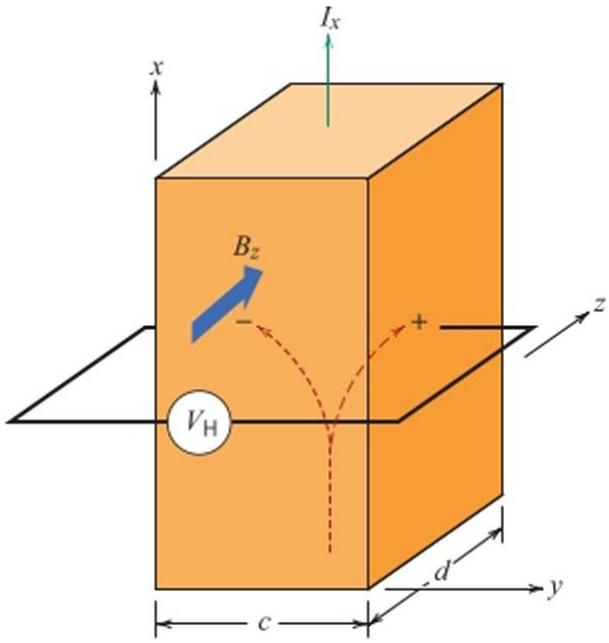



**Figura 19.20** Demostración esquemática del efecto Hall. Los portadores de carga positiva o negativa, que forman la corriente /$_v$, son desviados por el campo magnético $B.$, originándose el voltaje Hall. K„.

Dependencia del voltaje Hall con el coeficiente Hall, el espesor de la probeta y los parámetros de corriente y campo magnético mostrados en la Figura 19.20

en la dirección p un voltaje denominado *voltaje Hall* $K_H$. La magnitud de Fj, dependerá de /$_r$, $B.$ y el espesor de la probeta $d,$ según

$$\underline{R\backslash\backslash I}_{\underline{x}}\underline{B.} \tag{19.18}$$

En esta expresión se denomina /?$_H$ al *coeficiente Hall,* que es una constante para cada material. En los metales, en los que la conducción es por electrones, /?!! es negativa y viene dada por

Coeficiente Hall para metales

$$\text{- ll} \tag{19.19}$$

Por tanto, se puede determinar el valor de $n,$ ya que /?!! se calcula utilizando la Ecuación 19.18 y la magnitud de $e,$ carga del electrón, es conocida.

Además, a partir de la Ecuación 19.8, la movilidad electrónica /<> es

(19.20a)

o, usando la Ecuación 19.19,

Para metales, la movilidad electrónica es función del coeficiente Hall y de la conductividad

$$/>e= \text{l«Hk} \tag{19.20b}$$

Por lo tanto, la magnitud de se puede determinar si se mide previamente la conductividad $o.$

En materiales semiconductores, la determinación del tipo de portadores de carga y el cálculo de la concentración y de la movilidad son más complicados y no se tratarán.

## PROBLEMA RESUELTO 19.4

### Cálculo del voltaje Hall

La movilidad electrónica y la conductividad eléctrica para el aluminio valen 0,0012 $m^2/V$-s y 3,8 x $10^7$ (Q-m) respectivamente. Calcular el voltaje Hall para una muestra de aluminio que tiene 15 rom de espesor para una corriente de 25 A y un campo magnético de 0,6 tesla (impuesto en una dirección perpendicular a la corriente).

*Solución*

El voltaje Hall, $K_H$, se puede determinar utilizando la ecuación 19.18. Sin embargo, es necesario calcular en primer lugar el coeficiente de Hall (/?!!) de la Ecuación 19.20b como

$$/?'' = \frac{¿^{fe}}{<7}$$

$$\frac{0{,}0012\ m^2/V's}{3{,}8 \times 10^7 (n\text{-}m)^{-1}} \qquad -3{,}16 \times 10^{-''}\ V\ m/A\ tesla$$

A partir de aquí, el uso de la Ecuación 19.18 conduce a

$$r'' = \frac{ÆHAA-}{''\ d}$$

$$\frac{(-3{,}16 \times 10^{-''}\ V\text{-}m/A\text{-}tesla)(25\ A)(0{,}6\ tesla)}{15 \times 10^{3}\text{-}m}$$

$$= -3{,}16 \times 10^{8}\text{-}V$$

# 19.15 DISPOSITIVOS SEMICONDUCTORES

Las propiedades eléctricas únicas de los semiconductores permiten su utilización en dispositivos para realizar funciones electrónicas específicas. Los diodos y los transistores, que han sustituido a los antiguos tubos de vacío, son dos ejemplos conocidos. Las ventajas de dispositivos semiconductores (a veces denominados *dispositivos de estado sólido)* incluyen su pequeño tamaño, su bajo consumo de energía y que no tienen tiempo de calentamiento. Un gran número de circuitos extremadamente pequeños, cada uno de ellos formado por numerosos dispositivos electrónicos, se pueden incorporar a un pequeño chip de silicio. La creación de dispositivos semiconductores, que ha dado lugar a circuitos miniaturizados, ha permitido el desarrollo y crecimiento extremadamente rápido de una serie de nuevas industrias en los últimos años.

### Diodos *p-n*

diodo

Un rectificador, o diodo, es un dispositivo electrónico que permite el flujo de corriente en una sola dirección; por ejemplo, un rectificador transforma una corriente alterna en una corriente continua. Antes del invento del diodo semiconductor*p-n* esta operación se realizaba

unión rectificadora

usando lámparas de vacío. La unión rectificadora *p-n* se construye a partir de una sola pieza de semiconductor que se dopa de manera que sea de tipo *n* en un lado y de tipo *p* en el otro lado (Figura 19.21«). Si se unen piezas distintas de material de tipo *n* y de tipo /;, el diodo resultante es pobre, puesto que la presencia de una superficie entre los dos bloques produce un dispositivo muy deficiente. Además, en todos los dispositivos deben utilizarse monocristales de materiales semiconductores porque en los límites de grano ocurren fenómenos electrónicos que son perjudiciales para la operación.

Antes de que se aplique cualquier potencial a través de la unión /?-«, los huecos son los portadores mayoritarios en el lado *p* y los electrones predominan en la región «, tal como indica la Figura 19.21«. Se puede establacer un potencial eléctrico a través de la unión *p-n*

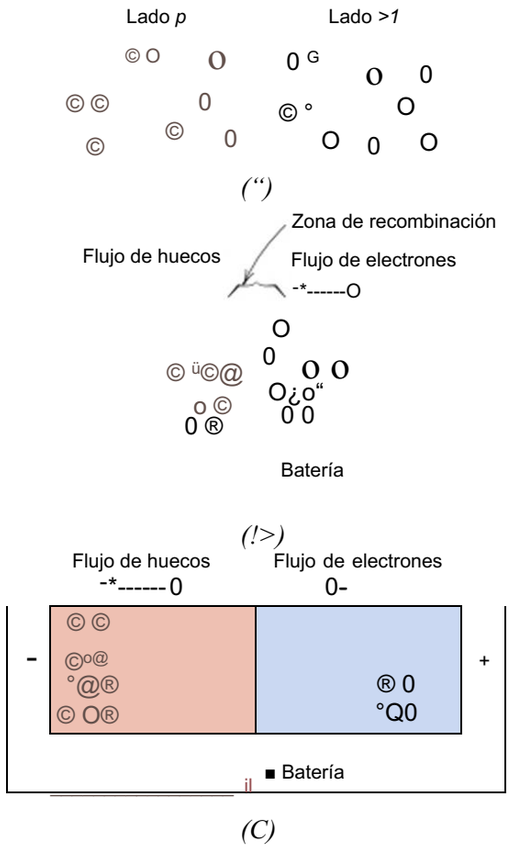



Figura 19.21 Representación de las distribuciones de electrones y huecos en un diodo *p-n (a)* sin potencial eléctrico, (/>) con polaridad directa y (c) con polaridad inversa.

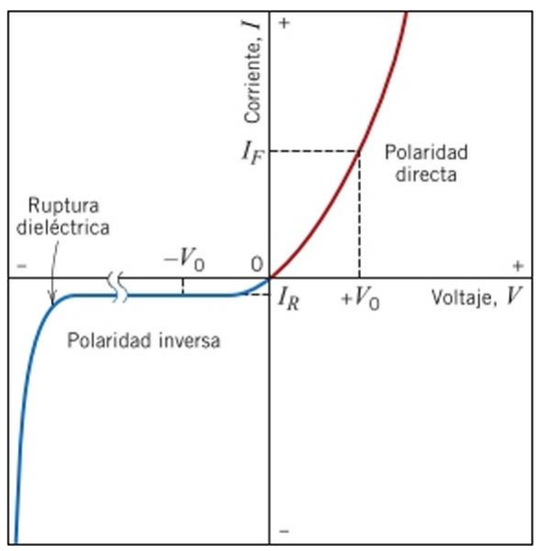



Figura 19.22 Relación característica corriente-voltaje de una unión *p-n* para polaridades directa e inversa, mostrando el fenómeno de ruptura dieléctrica.

polaridad directa

polaridad inversa

con dos polaridades distintas. Cuando se utiliza una batería, el terminal positivo puede conectarse en el lado *p* y el terminal negativo en el lado n; esto se denomina polaridad directa. La polaridad opuesta (terminal negativo en *p* y positivo en /?) se denomina polaridad inversa.

La respuesta de los portadores de carga a la aplicación de un potencial directo se muestra en la Figura 19.21 ó. Los huecos en el lado *p* y los electrones en el lado *n* son atraídos hacia la unión. A medida que los electrones y los huecos se encuentran unos con otros cerca de la unión, se recombinan continuamente y se aniquilan unos con otros, de acuerdo con

$$\text{electrón} + \text{hueco} \text{—*} \text{energía} \qquad (19.21)$$

Con esta polaridad fluye un gran número de portadores de carga a través del semiconductor, hacia la unión; esto se manifiesta en una corriente aprcciablc y una resistividad baja. Las características corriente-voltaje para el potencial directo se muestran en la mitad derecha de la Figura 19.22.

En la polaridad inversa (Figura 19.21c) los portadores mayoritarios, tanto huecos como electrones, se desplazan rápidamente lejos de la unión; esta separación de cargas positivas y negativas (o polarización) deja la región de la unión relativamente libre de portadores de carga. La recombinación no tendrá lugar en cantidad apreciable de manera que la unión es un gran aislante. La Figura 19.22 también ilustra el comportamiento corriente-voltaje para la polaridad inversa.

El funcionamiento de un diodo, en términos de voltaje de entrada y de intensidad de corriente de salida se muestra en la Figura 19.23. Mientras el voltaje varía sinusoidalmcntc con el tiempo (Figura 19.23a), el flujo máximo de corriente para el voltaje inverso $I_R$ es

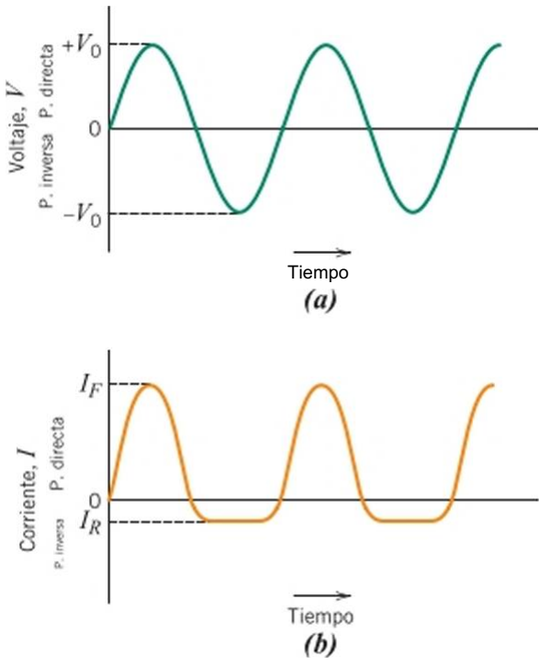



Figura 19.23 *(a)* Voltaje de entrada frente al tiempo para un diodo *p-n. (b)* Corriente de salida frente al tiempo mostrando la rectificación del voltaje de la parte (a) por un diodo *p-n* que tiene las características corriente-voltaje de la Figura 19.22.

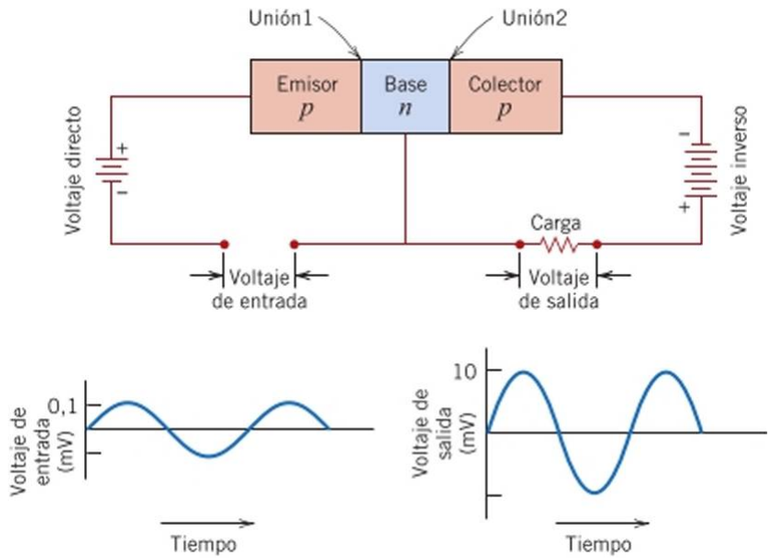



Figura 19.24 Diagrama esquemático de una unión *p-n-p* en un transistor y su circuito asociado, incluyendo las características voltaje-tiempo de las señales de entrada y salida que muestran la amplificación del voltaje. (Adaptación de A. G. Guy, *Essentials of Materials Science.* McGraw-Hill Book Company, New York. 1976),

extremadamente pequeño en comparación con la corriente directa /F (Figura 19.23/?). Además, la relación entre $l_R$ c /F y el voltaje máximo impuesto (±$K_0$) está indicada en la Figura 19.22.

A voltajes de polaridad inversa elevados, a veces del orden de varios cientos de voltios, se genera un gran número de portadores de carga (huecos y electrones). Esto da lugar a un incremento abrupto de la corriente, un fenómeno denominado *ruptura dieléctrica* que se muestra en la Figura 19.22 y se trata con más detalle en la Sección 19.22.

## Los transistores

Los transistores, dispositivos semiconductores extremadamente importantes en los circuitos microelectrónicos actuales, son capaces de realizar dos tipos de funciones fundamentales. En primer lugar, realizan las mismas funciones que su precursor de tubo de vacío, el triodo; es decir, amplifican la señal eléctrica. En segundo lugar, sirven como dispositivos de conmutación en ordenadores para el procesado y almacenamiento de información. Los más importantes son el transistor de unión (o bimodal) y el *transistor de efecto de campo metal-óxido-semiconductor (Metal-Oxide semiconductor field-effect transistor,* abreviado como MOSFET).

transistor de unión

MOSFET

### *Transistores de unión*

El transistor de unión está formado por dos uniones *p-n* colocadas en una configuración *n-p-n* o bien *p-n-p-,* aquí se comenta esta última. La Figura 19.24 es una representación esquemática de un transistor de unión *p-n-p.* formada por una base tipo *n* interpuesta entre zonas *emisoras* y *colectoras* de tipo *p,* y de su circuito asociado. El circuito que incluye la unión emisor-base (unión 1) está bajo un potencial directo, mientras que se aplica un voltaje inverso a través de la unión base-colector (unión 2).

La Figura 19.25 ilustra el mecanismo de funcionamiento en términos de portadores de carga. Dado que el emisor es del tipo *p y* a la unión se le aplica un potencial directo entra un gran número de huecos en la base. Estos huecos inyectados son portadores minoritarios en la base de tipo *n y* algunos de ellos se recombinan con los electrones mayoritarios. Sin

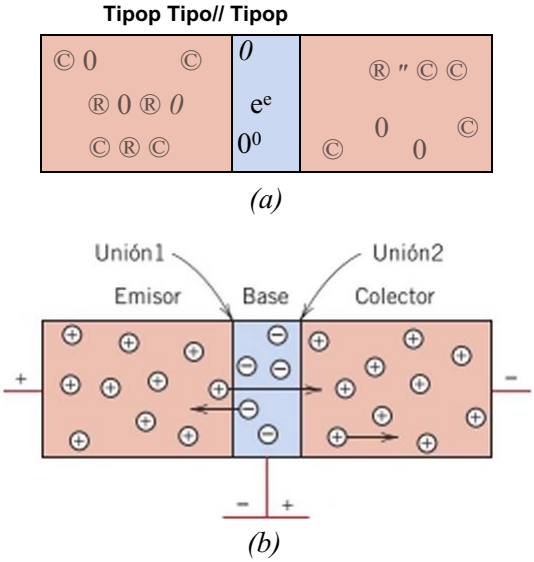



Figura 19.25 Distribuciones de electrones y huecos, y direcciones de sus movimientos, en un transistor de unión (de tipo *p-n-p*)$_y$ *(a)* cuando no se aplica potencial y (/>) cuando se aplica un voltaje con la polaridad apropiada para la amplificación.

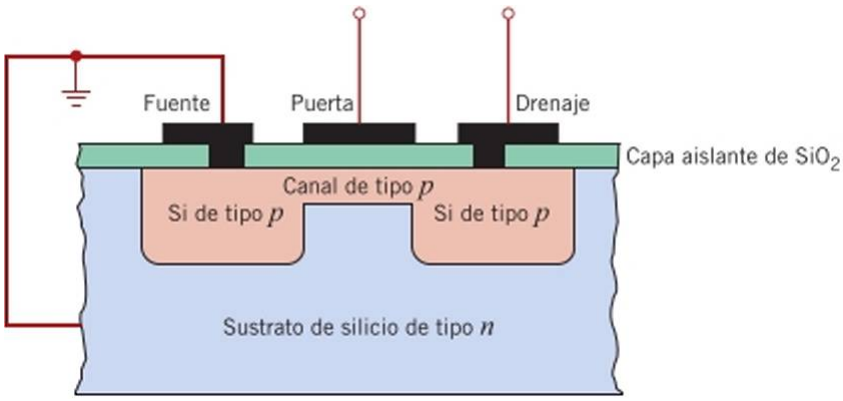



Figura 19.26 Esquema de la sección transversal de un transistor MOSFET.

embargo, si la base es extremadamente delgada y los materiales semiconductores han sido preparados adecuadamente, la mayoría de estos huecos pasan rápidamente a través de la base, sin recombinarse, cruzan la unión 2 y se introducen en el colector de tipo *p*. Los huecos ahora se convierten en una parte del circuito emisor-colector. Un pequeño aumento en el voltaje aplicado en el circuito emisor-base produce un gran aumento de la corriente a través de la unión 2. Este aumento en la corriente del colector también se refleja en un incremento del voltaje a través de la resistencia, que también se muestra en el circuito de la Figura 19.24. Por tanto, una señal de voltaje que pasa a través de un transistor de unión experimenta una ampliación; este efecto se ilustra en la Figura 19.24 mediante dos diagramas voltaje-tiempo.

Argumentos similares son aplicables al transistor *n-p-n*$_y$ excepto que se inyectan electrones en lugar de huecos a través de la base hacia el colector.

### *MOSFET*

Una variedad de MOSFET[9] consiste en dos pequeñas regiones (islas) de semiconductores de tipo *p* que se crean en el sustrato de silicio de tipo n, como se muestra en la sección transversal representada en la Figura 19.26; estas zonas están unidas por un canal estrecho de tipo *p* y sobre ellas se realizan conexiones metálicas apropiadas (surtidores y drenadores). Por oxidación de la superficie del silicio se crea una capa aislante de dióxido de silicio (sustrato). Una conexión final (compuerta) se realiza sobre la superficie de esta capa aislante.

La conductividad del canal varía con la presencia de un campo eléctrico que actúa en la compuerta. Por ejemplo, la acción de un campo eléctrico positivo sobre la compuerta mueve los portadores de carga (en este caso huecos) fuera del canal, por tanto, reduce la conductividad eléctrica. Así, una pequeña alteración en el campo aplicado a la compuerta produce una variación relativamente grande de la corriente entre surtidores y drenadores. En algunos aspectos, la operación de un MOSFET es muy similar a la descrita para el transistor de unión. La diferencia principal es que la comente de la compuerta es muy pequeña comparada con la corriente base del transistor de unión. Por consiguiente, los transistores

[9]El MOSFET aquí descrito es un *modo de agotamiento de tipo p.* También es posible un *modo de agotamiento de tipo* //, en el cual las regiones *n* y *p* de la Figura 19.26 se invierten.

MOSFET se utilizan cuando las señales de entrada, que se deben ampliar, no pueden sostener una corriente apreciable.

Otra diferencia importante entre los MOSFET y los transistores de unión es que, aunque son los portadores mayoritarios los que predominan en el funcionamiento del MOSFET (p. cj., agujeros para el MOSFET de agotamiento tipo *p* de la Figura 19.26), los portadores minoritarios desempeñan un papel con los transistores de unión (p. ej., agujeros inyectados en la base tipo /?, Figura 19.25).

*Autoevaluación 19.8* ¿Es de esperar que un aumento de la temperatura influya en el funcionamiento de la unión *p-n* en rectificadores y transistores? Explicarlo.

(Respuesta en www.reverte.com. microsites/callistcr2e).

### Los semiconductores en los ordenadores

Además de su habilidad para amplificar una señal eléctrica, los transistores y diodos pueden actuar como dispositivos de conmutación, una característica que se puede utilizar para operaciones aritméticas y lógicas y también para almacenar información en los ordenadores. Los números y las funciones en los ordenadores se expresan en términos de un código binario (los números se escriben en base 2). Dentro de este marco, los números se representan por una serie de dos estados (en ocasiones denominados O y I). Los transistores y los diodos en un circuito digital operan como interruptores con dos estados, “cerrado” y “abierto”, es decir, conductor y no conductor. Un estado de la cifra binaria se corresponde con "abierto" y el otro con “cerrado”. Por tanto, un determinado número puede presentarse como una colección de elementos de circuito que contienen transistores abiertos y cerrados de forma apropiada.

### Memoria Flash (dispositivos de estado sólido)

Una tecnología de almacenamiento de la información relativamente nueva y en rápida evolución, que utiliza dispositivos semiconductores, es la *memoria flash.* Esta se programa y borra electrónicamente, como se describe en el párrafo anterior. Además, esta tecnología flash es *no volátil}* es decir, no necesita energía eléctrica para mantener la información almacenada. No contiene piezas móviles (como ocurre con los discos duros magnéticos y cintas magnéticas, Sección 21.11), lo que hace que la memoria flash sea especialmente atractiva para el almacenamiento y la transferencia de datos generales entre los dispositivos portátiles, como cámaras digitales, ordenadores portátiles, teléfonos móviles, reproductores de audio digitales y consolas de juegos. Además, la tecnología flash se empaqueta como tarjetas de memoria [figuras (6) y (c) de apertura de capítulo], como unidades de estado sólido y como unidades flash USB. A diferencia de la memoria magnética, los paquetes flash son extremadamente duraderos y capaces de soportar temperaturas relativamente elevadas, asi como la inmersión en agua. Por otra parte, parece ser que con el paso del tiempo y la evolución de esta tecnología de memoria flash la tendencia es a aumentar la capacidad de almacenamiento, a la vez que disminuye el tamaño físico de chip y el precio de la memoria.

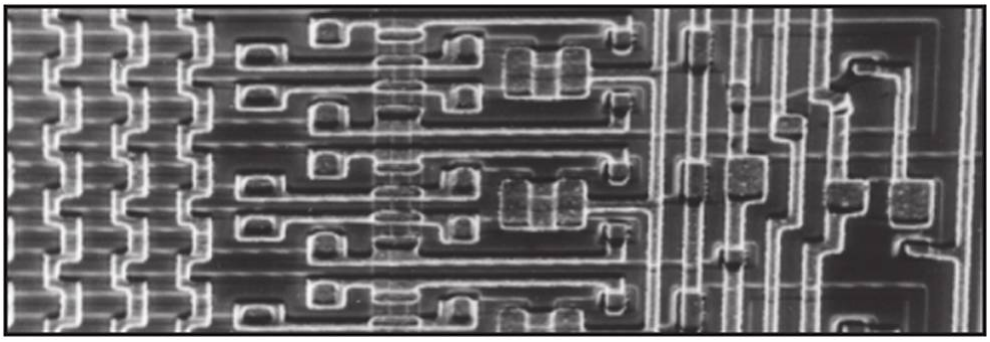
El mecanismo de operación de la memoria flash es relativamente complicado y está fuera del alcance de esta discusión. Básicamente, la información se almacena en un chip integrado con un número muy grande de celdas de memoria. Cada celda consta de una matriz de transistores similares a los MOSFET descritos en este capítulo; la principal diferencia es que los transistores de memoria flash tienen dos compuertas en vez de una como los MOSFET (Figura 19.26). La memoria flash es un tipo especial de memoria, borrable y programable electrónicamente, y sólo de lectura (dectronically erasable, programmable, read only *memory*, EEPROM). La eliminación de datos es muy rápida para los bloques enteros de celdas, lo que hace que este tipo de memoria sea ideal para aplicaciones que requieren actualizaciones frecuentes de grandes cantidades de datos (como con las aplicaciones indicadas en el párrafo anterior). Los datos borrados implican una eliminación total del contenido de la celda para que se pueda volver a escribir, gracias a un cambio de carga electrónica en una de las compuertas que se produce muy rápidamente (en un “flash”), de ahí el nombre.

## Circuitos microelectrónicos

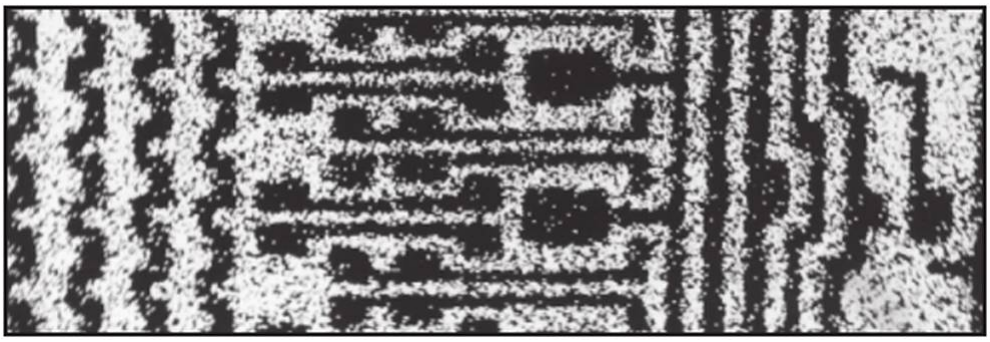
En los últimos años, la creación y desarrollo de los circuitos microelectrónicos, en los que miles de componentes y circuitos electrónicos se incorporan en un espacio muy pequeño, ha revolucionado el campo de la electrónica. Esta revolución se generó, en parte, debido a la tecnología acrocspacial, que necesita ordenadores y dispositivos electrónicos suficientemente pequeños y que requieran baja potencia. Como resultado del perfeccionamiento en los procesos y técnicas de fabricación, se ha producido una sorprendente disminución en los costes de la circuitería. Por consiguiente, los ordenadores personales son accesibles para un gran segmento de la población en muchos países. La utilización de circuitos integrados ha penetrado en muchas facetas de nuestras vidas: calculadoras, comunicaciones, relojes, producción y control industrial y todas las fases de la industria electrónica.

circuito integrado

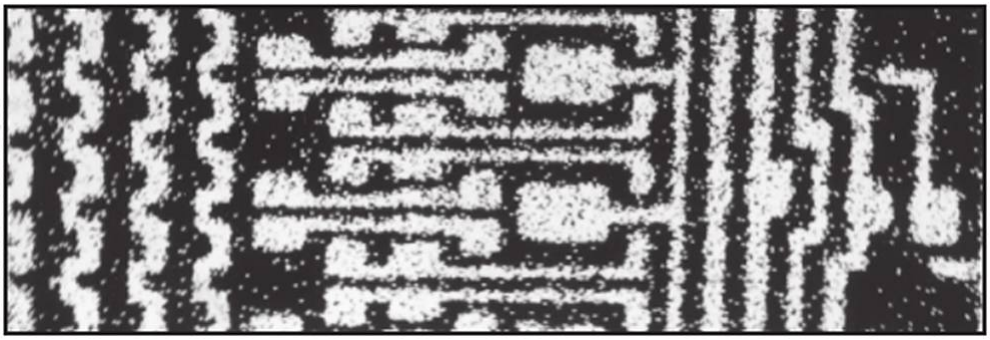
Los circuitos microelectrónicos baratos se obtienen en serie usando ingeniosas técnicas de fabricación. El proceso empieza con el crecimiento de monocristales cilindricos de silicio de alta pureza, relativamente grandes, a partir de los cuales se cortan obleas circulares. Muchos circuitos microelectrónicos o integrados, a veces llamados *chips,* se preparan sobre una sola oblea. Un chip es rectangular, generalmente del orden de 6 mm de lado y contiene millones de elementos de circuito: diodos, transistores, resistencias y condensadores. En la Figura 19.27 se muestra una fotografía ampliada y los mapas elementales de



(a)



(b)



(c)

I---------- 1
100 pm

© William D. Callister, Jr.

Figura 19.27 (a) Micrografía electrónica de barrido de un circuito integrado.
(/>) Mapa de puntos de silicio del circuito integrado anterior, mostrando las regiones en que se concentran los átomos de silicio. El silicio dopado es el material semiconductor a partir del cual se fabrican elementos de circuitos integrados.
(c) Mapa de puntos de aluminio. El aluminio metálico es un conductor eléctrico y, como tal, se aprecian los hilos que enlazan los elementos del circuito. Aproximadamente ><200.
*Nota:* En la Sección 6.12 se menciona que una imagen en un microscopio electrónico de barrido se genera cuando un haz de electrones rastrea la superficie de la muestra que se examina. Los electrones del haz, al incidir sobre una superficie de una muestra, excitan algunos átomos y se emiten rayos X; la energía de un fotón de rayos X depende del átomo particular del cual irradia. Es posible realizar un filtro selectivo y dejar sólo los rayos X emitidos desde un tipo de átomo. Cuando estos rayos X se proyectan en un tubo de rayos catódicos, se generan pequeños puntos blancos que indican las ubicaciones del tipo de átomo particular; por tanto, se genera un *mapa de puntos* de la imagen.
© William D. Callister, Jr.

un chip, poniendo de manifiesto lo intrincado que es un circuito integrado. Actualmente se fabrican chips con densidades de miles de millones de componentes, y se desarrollan densidades aún mayores, que se duplican prácticamente cada 18 meses.

Los circuitos electrónicos constan de varias capas que están dentro o en la superficie de la oblea de silicio en una distribución bien definida. Usando técnicas Biográficas, en cada capa se protegen ciertas partes de la superficie de acuerdo con una distribución microscópica. Los elementos de circuito se construyen por introducción selectiva, por difusión (Sección 7.6) o por implantación iónica, en las regiones no protegidas para crear áreas localizadas de tipo w, de tipo *p,* de alta resistividad y conductoras. Este proceso se repite capa a capa hasta que se ha fabricado todo el circuito integrado, tal como se ilustra en el esquema del transistor MOSFET (Figura 19.26). Varios elementos de un circuito integrado se muestran en la Figura 19.27 y en la Figura *(a)* de inicio del capítulo.

# Conducción eléctrica en cerámicos iónicos y en polímeros

La mayoría de los cerámicos iónicos y polímeros son materiales aislantes a temperatura ambiente y, por tanto, tienen estructura de bandas de energía similares a la representada en la Figura 19.4c: una banda de valencia llena y separada de la banda de conducción vacía por un intervalo prohibido de energía bastante grande, normalmente mayor que 2 cV. Por tanto, a temperatura ambiente sólo muy pocos electrones pueden excitarse a través del intervalo prohibido por medio de la energía térmica disponible, lo que explica la baja conductividad de estos materiales. En la Tabla 19.4 se indican las conductividades eléctricas a temperatura ambiente de varios de estos materiales. Desde luego, muchos materiales se utilizan por su capacidad aislante y, por tanto, es deseable que presenten resistividad elevada. Al aumentar la temperatura, los materiales aislantes experimentan un aumento de su conductividad eléctrica, que puede llegar a ser mayor que la de los semiconductores.

Tabla 19.4
Valores típicos de conductividad eléctrica para trece materiales no metálicos a temperatura ambiente

| Material | Conductividad eléctrica \|('íi m) *\| |
|---|---|
| Grafito | 3 x IO$^{J}$-2 x $10^{5}$ |
| **Cerámicos** | |
| Hormigón (seco) | $10^{9}$ |
| Vidrio de sosa-cal | 10 '"-10 " |
| Porcelana | $10^{1/"}$-$10^{12}$ |
| Vidrio de borosilicato | ~$10^{15}$ |
| Óxido de aluminio | <$10^{13}$ |
| Sílice fundida | <$10^{18}$ |
| **Polímeros** | |
| Fenol-fonnaldchído | $10^{9}$-$10^{10}$ |
| Polifmetacrilato de metilo) (PMMA) | <$10^{12}$ |
| Nylon 6,6 | $10^{12}$-$10^{13}$ |
| Poliestircno (PE) | <$10^{14}$ |
| Polictilcno (PS) | $10^{15}$-$10^{17}$ |
| Politetrafluoroctilcno (PTFE) | <$10^{-17}$ |

## 19.16 CONDUCCIÓN EN MATERIALES IÓNICOS

Los cationes y los aniones de los materiales iónicos tienen carga eléctrica y, por tanto, son capaces de desplazarse por migración o difusión cuando se aplica un campo eléctrico. Así, el movimiento neto de estos iones cargados origina una corriente eléctrica que está presente, además de la debida a cualquier otro movimiento electrónico. Las migraciones de cationes y aniones se realizan en direcciones opuestas. La conductividad total de un material iónico, $<7_{l0(al}$, es igual a la suma de las contribuciones electrónica y iónica,

La conductividad de los materiales iónicos es la suma de las contribuciones electrónica e iónica.

$$\text{total electrónica} * \text{iónica} \tag{19.22}$$

Cualquiera de las dos contribuciones puede predominar dependiendo del material, su pureza y de la temperatura.

A cada especie iónica se le puede asociar una movilidad $p_j$ de la manera siguiente,

Cálculo de la movilidad de una especie iónica

$$\frac{njeD_j}{-kT} \tag{19.23}$$

donde y $D!$ representan, respectivamente, la valencia y el coeficiente de difusión de un ion particular. El significado de e, $k$ y $T$ es el mismo que en secciones previas. Por consiguiente, la contribución iónica a la conductividad total aumenta al aumentar la temperatura, de la misma manera que la contribución electrónica. Sin embargo, a pesar de las dos contribuciones a la conductividad, la mayoría de los materiales iónicos permanecen aislantes incluso a elevadas temperaturas.

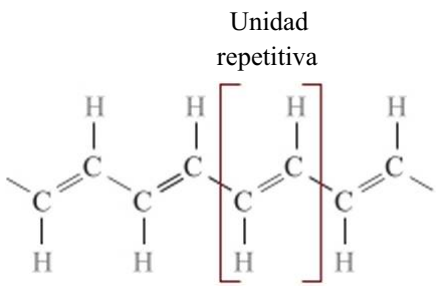
## 19.17 PROPIEDADES ELÉCTRICAS DE LOS POLÍMEROS

La mayoría de los materiales poliméricos son poco conductores de la electricidad (Tabla 19.4) debido a la ausencia de electrones libres que puedan participar en el proceso de la conducción. En los polímeros, los electrones están fuertemente unidos a los enlaces covalentes. El mecanismo de conducción eléctrica en estos materiales no es bien conocido, pero se sabe que la conducción en polímeros de alta pureza es por electrones.

### Polímeros conductores

Se han sintetizado materiales poliméricos que tienen conductividades eléctricas parecidas a las de los conductores metálicos, denominados *polímeros conductores.* En estos se han conseguido conductividades tan elevadas como 1,5 x $10^7$ (Q m) ', que representa una cuarta parte de la conductividad del cobre en referencia al volumen o el doble de la conductividad en referencia al peso.

Este fenómeno se ha observado en una docena de polímeros, entre ellos poliacctilcno, poliparafcnilcno, polipirrol y polianilina. Cada uno de estos polímeros contiene un sistema de alternancia de enlaces simples y dobles o de unidades aromáticas en la cadena polimérica. Por ejemplo, la estructura de la cadena de poliacetileno es la siguiente:




Los electrones de valencia asociados con los enlaces simples y dobles alternados de la cadena están dcslocalizados, lo que significa que se comparten entre los átomos del esqueleto de cadena polimérica, de manera similar a cómo los electrones en una banda parcialmente llena de un metal son compartidos por los núcleos iónicos. Además, la estructura de bandas

de un polímero conductor es característica de un aislante eléctrico (Figura 18.4c): a 0 K tiene una banda de valencia llena separada de la banda de conducción vacía por un intervalo prohibido de energía (g«p). En sus formas puras, estos polímeros, que normalmente tienen intervalos prohibidos de energía de más de 2 cV, son semiconductores o aislantes. Sin embargo, se convierten en conductores cuando son dopados con impurezas apropiadas tales como $AsF_5$, $SbF_5$ o yodo. Como sucede con los semiconductores, los polímeros conductores pueden ser de tipo *n* (si dominan los electrones libres) o de tipo *p* (si dominan los huecos), dependiendo del dopante. Sin embargo, a diferencia de los semiconductores, los átomos o moléculas dopantcs no sustituyen o reemplazan a ninguno de los átomos del polímero.

El mecanismo por el cual se genera un gran número de electrones y huecos libres en estos polímeros conductores es complejo. En términos muy simples, parece que los átomos de dopante conducen a la formación de nuevas bandas de energía que se superponen a las bandas de valencia y de conducción del polímero intrínseco, dando lugar a una banda parcialmente llena y la producción de una alta concentración de electrones libres o huecos a temperatura ambiente. Orientar las cadenas de polímero durante la síntesis, ya sea mecánica (Sección 15.7) o magnéticamente, produce un material altamente anisotropico que tiene una conductividad máxima a lo largo de la dirección de orientación.

Estos polímeros conductores tienen el potencial de ser utilizados en gran cantidad de aplicaciones gracias a que tienen bajas densidades y son flexibles. Las baterías recargables y de combustible se están fabricando con electrodos de polímero. En muchos aspectos, estas baterías son superiores a sus homologas metálicas. Otras posibles aplicaciones incluyen cableado en aeronaves y componentes aeroespaciales, recubrimientos antiestáticos para ropa, cribas electromagnéticas de materiales y dispositivos electrónicos (p. ej., transistores, diodos). Diversos polímeros conductores presentan el fenómeno de la *electroluminiscencia,* es decir, la emisión de luz estimulada por una corriente eléctrica. Los polímeros clcctroluminisccntcs están siendo utilizados en paneles solares y pantallas planas (Contenidos Innovadores, Capítulo 22).

# Comportamiento dieléctrico

dieléctrico
dipolo eléctrico

Un material dieléctrico es un aislante eléctrico (no metálico) que presenta, o puede presentar, una estructura de dipolo eléctrico; es decir, existe una separación entre las entidades cargadas positiva y negativamente a nivel atómico o molecular (Sección 2.7). Como resultado de las interacciones de los dipolos con los campos eléctricos, los materiales dieléctricos se utilizan en los condensadores.

## 19.18 CAPACIDAD

capacidad

Al aplicar un voltaje a través de un condensador, una cara se carga positivamente y la otra negativamente, con el correspondiente campo eléctrico dirigido desde la placa positiva a la negativa. La capacidad, o capacitancia, C está relacionada con la cantidad de carga almacenada $Q$ en cualquiera de las placas, mediante

Capacidad en función de la carga almacenada y del voltaje aplicado

$$= \frac{Q}{V} \tag{19.24}$$

donde Fes el voltaje aplicado al condensador. Las unidades de capacidad son culombio por voltio, o faradios (F).

Si se considera un condensador de placas paralelas con vacío en la región entre placas (Figura 19.28«). La capacidad se puede calcular a partir de la relación

Capacidad de un condensador de placas paralelas, en vaciò

$$c_{\mathrm{v}■'} =. \; r \; — \; / \tag{19.25}$$

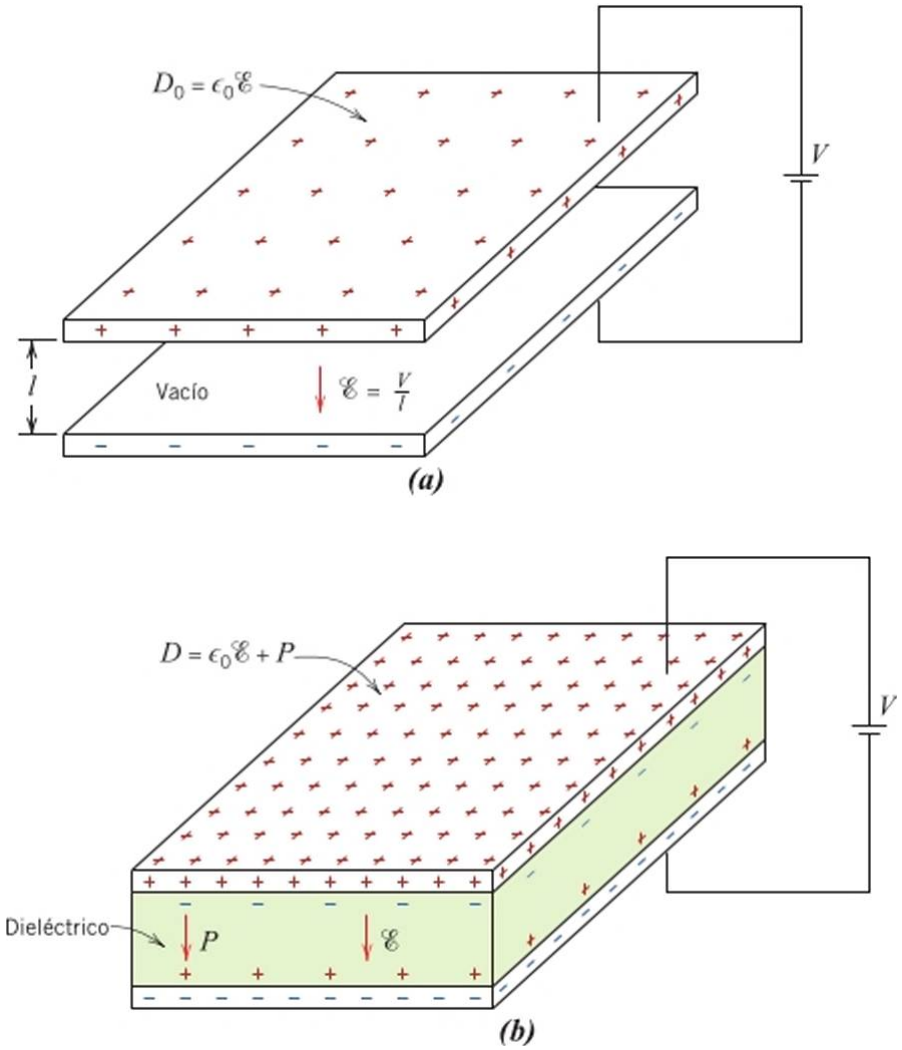



Figura 19.28 Condensador de placas paralelas *(a)* con vacío entre las placas y (/?) con un material dieléctrico. (De K. M. Ralis, T. H. Courtncy y J. WulíT, *Introduction to Materials Science and Engineering.* Copyright © 1976 por John Wiley & Sons, Inc. Reimpresión autorizada por John Wiley & Sons, Inc.).

**permitividad**

donde *A* representa el área de las placas y / la distancia entre ellas. El parámetro <$_0$- es Iª permitividad del vacío, una constante universal igual a 8,85 x 10 $^{12}$ F/m.

Si en la región entre placas se introduce un material dieléctrico (Figura 19.28/?), entonces,

Capacidad de un condensador de placas paralelas con material dieléctrico

$$c = e- \tag{19.26}$$

**constante dieléctrica**

donde *c* es la permitividad de este medio dieléctrico, que es mayor que $r_0$. La permitividad relativa $c_r$ se suele denominar constante dieléctrica y es igual a la relación:

Definición de constante dieléctrica

(19.27)

que es mucho mayor que la unidad y representa el aumento en la capacidad de almacenar carga por inserción del medio dieléctrico entre las placas. La constante dieléctrica es una propiedad fundamental para el diseño del condensador. Los valores de $c_r$ para diversos materiales dieléctricos se proporcionan en la Tabla 19.5.

Tabla 19.5
Valores de constante y rigidez dieléctricas para algunos materiales aislantes

| Material | Constante dieléctrica 60 Hz | Constante dieléctrica 1 MHz | Rigidez dieléctrica (V7mil)[a] |
|---|---|---|---|
| **Cerámicos** | | | |
| Titanatos cerámicos | — | 15-10 000 | 50-300 |
| Mica | — | 5,4-8,7 | 1000 2000 |
| Esteatita ($MgO\ SiO_2$) | — | 5,5-7,5 | 200 350 |
| Vidrio de sosa-cal | 6,9 | 6,9 | 250 |
| Porcelana | 6,0 | 6,0 | 40 400 |
| Sílice fundida | 4,0 | 3,8 | 250 |
| **Polímeros** | | | |
| Fenol-formaldehído | 5,3 | 4,8 | 300 400 |
| Nylon 6,6 | 4,0 | 3,6 | 400 |
| Policstircno | 2,6 | 2,6 | 500-700 |
| Polictileno | 2,3 | 2,3 | 450-500 |
| Politetra fluoroetileno | 2,1 | 2,1 | 400-500 |

"El "mil" es una unidad de longitud inglesa que es igual a una milésima parte de una pulgada; por tanto, 1 mil = 0,025 mm. Estos valores de rigidez dieléctrica son promedios, ya que dependen del espesor de la muestra y de su geometría, así como de la velocidad de aplicación y de la duración del campo eléctrico aplicado.

## 19.19 VECTORES DE CAMPO Y POLARIZACIÓN

Quizá la mejor manera de explicar el fenómeno de la capacidad sea con la ayuda de vectores. Para empezar, en todos los dipolos eléctricos existe una separación de cargas positivas y negativas, tal como se muestra en la Figura 19.29. A cada dipolo se le asocia un momento dipolar eléctrico $p$ de la siguiente manera:

Momento de di polo eléctrico

$$p = qd \tag{19.28}$$

donde $q$ es la magnitud de cada carga del dipolo y $d$ es la distancia de separación entre ellas. Un *momento dipolar* es un vector dirigido desde la carga negativa a la positiva, como se indica en la Figura 19.29. En presencia de un campo eléctrico *8, que también es una magnitud vectorial, una fuerza (o par) actuará sobre el dipolo que lo orientará en la dirección del campo aplicado; este fenómeno se ilustra en la Figura 19.30. El proceso de alineación de los dipolos se denomina polarización.

polarización

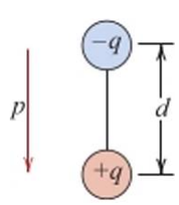



Figura 19.29 Representación esquemática de un dipolo eléctrico generado por dos cargas eléctricas (de magnitud $q$) separadas una distancia $d$. Se muestra también el vector de polarización $p$ asociado.

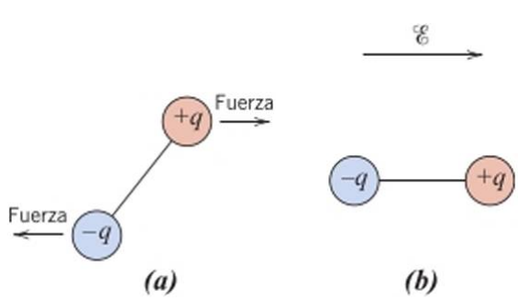



Figura 19.30 *(a)* Fuerzas (y par de fuerzas) que actúan sobre un dipolo debido al campo eléctrico aplicado. (A) Alineación final del dipolo con el campo aplicado.

Volviendo de nuevo al condensador, la densidad de carga superficial /), o la cantidad de carga por unidad de área del condensador (C/m$^2$), es proporcional al campo eléctrico. Cuando el condensador está en vacío, se tiene que

Desplazamiento dieléctrico (densidad de carga superficial) en vacio

$$Do = \qquad (19.29)$$

siendo $c_0$ la constante de proporcionalidad. Además, existe una expresión análoga para el caso dieléctrico, es decir

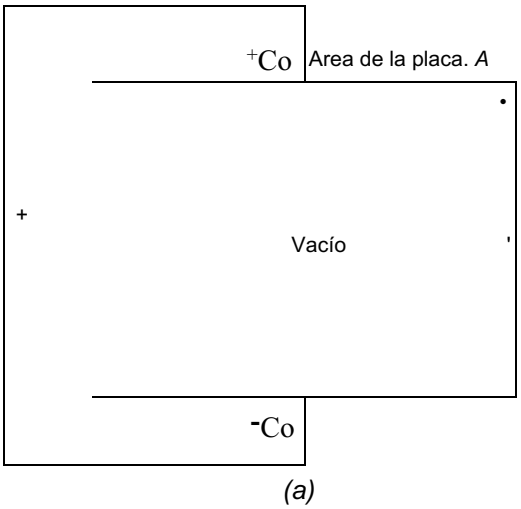
Desplazamiento dieléctrico en presencia de un medio dieléctrico

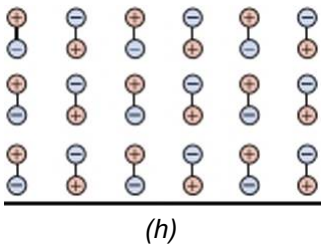
$$D = \qquad (19.30)$$

desplazamiento dieléctrico

En ocasiones, $D$ se denomina también desplazamiento dieléctrico.

El aumento de la capacidad o de la constante dieléctrica se explica utilizando un modelo sencillo de polarización en un material dieléctrico. Considerando el condensador de la Figura 19.3 Ir/, en vacío, donde una carga $+g_0$ se almacena en la placa superior y una carga $^{c''}$ I$^a$ inferior. Cuando se introduce un dieléctrico y se aplica un campo eléctrico, todo el sólido dentro de las placas se polariza (Figura 19.31c). Como resultado de esta polarización se produce una acumulación neta de carga negativa de magnitud $-Q'$ en la superficie dieléctrica cercana a la placa cargada positivamente y, de forma similar, una carga adicional $+Q'$ en la superficie adyacente a la placa negativa. En las regiones



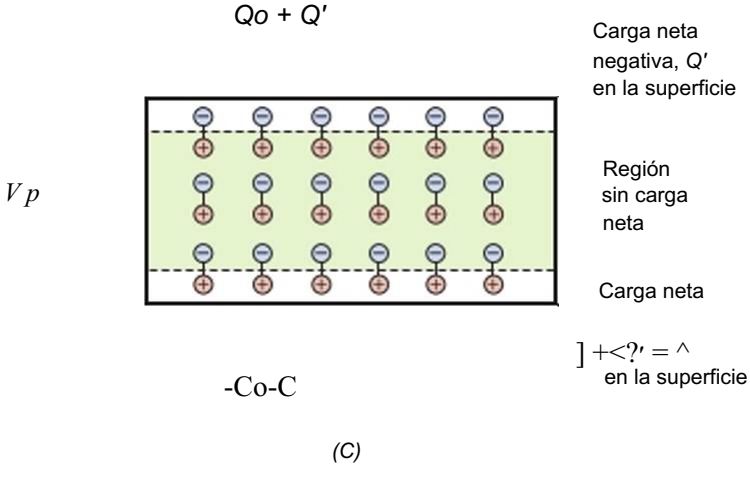




Figura 19.31 Representaciones esquemáticas de (a) la carga almacenada en las placas del condensador de vacío. (/>) la distribución de dipolos cn un dieléctrico no polarizado y (c) el aumento de la capacidad de almacenamiento de carga resultante de la polarización de un material dieléctrico. (Adaptación de A. G. Chico, *Essentials of Materials Science,* McGraw-Hill Book Company, New York, 1976).

del dieléctrico alejadas de estas superficies, los efectos de polarización no son importantes. Por consiguiente, si cada placa y su superficie dieléctrica adyacente se consideran una sola unidad, se puede suponer que la carga inducida a partir del dieléctrico (4 *Q'* o bien *-Q')* anula parte de la carga que originalmente existía sobre la placa en la situación de vacío (-$0_O$ $^0$ b'$^{cn}$ $^+$0o)· El voltaje impuesto a través de las placas se mantiene en el valor del vacío aumentando la carga en la placa negativa (la inferior) en una cantidad *-Q'* y en la superior *+Q'*. Los electrones son forzados a fluir desde la placa positiva a la negativa por la fuente de voltaje externo de tal manera que el propio voltaje es restablecido. Por tanto, ahora la carga en cada placa es 04 ″- *Q*\ habiendo aumentado en una cantidad 0′.

Desplazamiento dieléctrico en función de la intensidad del campo eléctrico y de la polarización, en presencia de un medio dieléctrico

En presencia de un dieléctrico, la densidad de carga superficial sobre las placas de un condensador se puede representar mediante

$$D = c\$> 4- P \tag{19.31}$$

donde *P* es la *polarización,* o aumento de la densidad de carga por encima de la correspondiente al vacío debido a la presencia del dieléctrico; o bien a partir de la Figura 19.31c, *P* = 07/1, donde *A* es el área de cada placa. Las unidades de *P* son las mismas que las de *D* (C/m$^2$).

La polarización *P* también puede considerarse como el momento dipolar total por unidad de volumen de material dieléctrico, o bien como un campo eléctrico de polarización dentro del dieléctrico que resulta de la alineación de muchos dipolos atómicos o moleculares en la dirección del campo eléctrico aplicado. Para muchos materiales dieléctricos, *P* es proporcional a % según la relación

Polarización de un medio dieléctrico en función de la constante dieléctrica y de la intensidad del campo eléctrico

$$P = c_¿c_r - 1)^\wedge \tag{19.32}$$

en este caso $c_r$ es independiente de la magnitud del campo eléctrico.

En la Tabla 19.6 se describen varios parámetros eléctricos con sus unidades.

Tabla 19.6
Unidades primarias y derivadas (SI) para diversos parámetros y vectores de campo eléctrico

| | | Unidades SI | |
|---|---|---|---|
| **Magnitud** | **Símbolo** | **Derivada** | **Primaria** |
| Potencial eléctrico | *V* | voltio | kg-m$^2$/s$^2$*C |
| Corriente eléctrica | *I* | amperio | C/s |
| Intensidad de campo eléctrico | *%* | voltio/metro | kg*m/s$^2$*C |
| Resistencia | *R* | ohmio | kg-m$^2$/s*C$^2$ |
| Resistividad | *P* | ohmio-metro | kg-m$^3$/s*C$^2$ |
| Conductividad" | *o* | (ohmio-metro)$^{-1}$ | s<$^2$/kg-m$^3$ |
| Carga eléctrica | *Q* | culombio | C |
| Capacidad | *C* | faradio | s$^2$-C$^2$/kg-m$^2$ |
| Pcrmitividad | *c* | faradio/metro | s$^2$>C$^2$/kg″m$^3$ |
| Constante dieléctrica | $c_r$ | adimensional | adimensional |
| Desplazamiento dieléctrico | *D* | faradio-voltio/m$^2$ | C/m$^2$ |
| Polarización eléctrica | *P* | faradio-voltio/m$^2$ | C/m$^2$ |

Las unidades SI derivadas de conductividad son Siemens por metro (S/m).

## PROBLEMA RESUELTO 19.5

### Cálculo de propiedades de condensadores

Considerar un condensador de placas paralelas que tiene un área de 6,45 x 10 $^{4}$ nr y una separación de las placas de 2 x 10 ' m a través del cual se aplica un potencial de 10 V. Si un material que tiene un constante dieléctrica de 6,0 se coloca dentro de la región entre las placas, calcular:

(a) La capacidad

(b) La magnitud de la carga almacenada en cada placa

(c) El desplazamiento dieléctrico $D$

(d) La polarización

*Solución*

(a) La capacidad se calcula utilizando la Ecuación 19.26, aunque primero debe determinarse la permitividad del dieléctrico $c$ a partir de la Ecuación 19.27, como sigue:

$$e = c_r f_0 = (6,0)(8,85 \times 10^{-12}\text{F/m})$$
$$= 5,31 \times 10''\text{F/m}$$

Por tanto, la capacidad viene dada por

$$C = e\frac{A}{} = (5,31 \times 10^{-''}\text{F/m}) \qquad \frac{6,45 \times 10^{4}\text{m}^2}{20 \times 10^{3}\text{-m}}$$

$$= 1,71 \times 10'' \text{ F}$$

(b) Dado que se ha determinado la capacitancia, la carga almacenada puede ser calculada utilizando la Ecuación 19.24, según

$$Q = CV = (1,71 \times 10'' \text{ F})(10 \text{ V}) = 1,71 \times 10^{-'°}\text{C}$$

(c) El desplazamiento dieléctrico se calcula a partir de la Ecuación 19.30,

$$D = C\acute{I}L = c\frac{V}{} = \frac{(5,31 \text{ X } 10'' \text{ F/m})(10 \text{ V})}{2 \times 10^{3}\text{m}}$$

$$= 2,66 \times 10^{7}\text{C/m}^2$$

(d) Utilizando la Ecuación 19.31, la polarización puede ser determinado como sigue:

$$P = D - c_0« = D - \text{Coy}\frac{V}{}$$

$$= 2,66 \times 10^{7}\text{-C/m}^2 - \frac{(8,85 \times 10^{-12}\text{F/m})(10 \text{ V})}{2 \times 10^{3}\text{-m}}$$

$$= 2,22 \times 1\,O^{7}\text{- C/m}^2$$

## 19.20 TIPOS DE POLARIZACIÓN

La polarización es la alineación de los momentos dipolares atómicos o moleculares al aplicar un campo eléctrico extemo. Existen tres tipos o fuentes de polarización: electrónica, iónica y de orientación. Los materiales dieléctricos ordinariamente presentan por lo menos uno de estos tres tipos de polarización, dependiendo del material y también de la manera en que se aplique el campo externo.

## Polarización electrónica

polarización electrónica

La polarización electrónica puede inducirse en lodos los átomos en un grado u otro. Proviene del desplazamiento, producido por el campo eléctrico, del centro de la nube electrónica cargada negativamente con respecto al núcleo positivo de un átomo (Figura 19.32a). Este tipo de polarización se encuentra en todos los materiales dieléctricos y, naturalmente, sólo existe si está presente un campo eléctrico.

## Polarización iónica

polarización iónica

La polarización iónica sólo se da en materiales iónicos. Un campo eléctrico actúa desplazando los cationes en una dirección y los aniones en la opuesta, lo que origina un momento dipolar neto. Este fenómeno se ilustra en la Figura 19.32/?. La magnitud del momento dipolar para cada par de iones *p,* es igual al producto del desplazamiento relativo *d,* y la caga de cada ion, es decir,

Momento dipolar eléctrico para un pai-lón ico

$$P_i = qd_i \tag{19.33}$$

## Polarización de orientación

polarización de orientación

El tercer tipo, la polarización de orientación, se encuentra en sustancias que tienen momentos dipolares permanentes. La polarización se origina por rotación de los momentos permanentes en la dirección del campo aplicado, como se representa en la Figura 19.32c. Las vibraciones térmicas de los átomos se oponen a la alineación, de modo que la polarización disminuye al aumentar la temperatura.

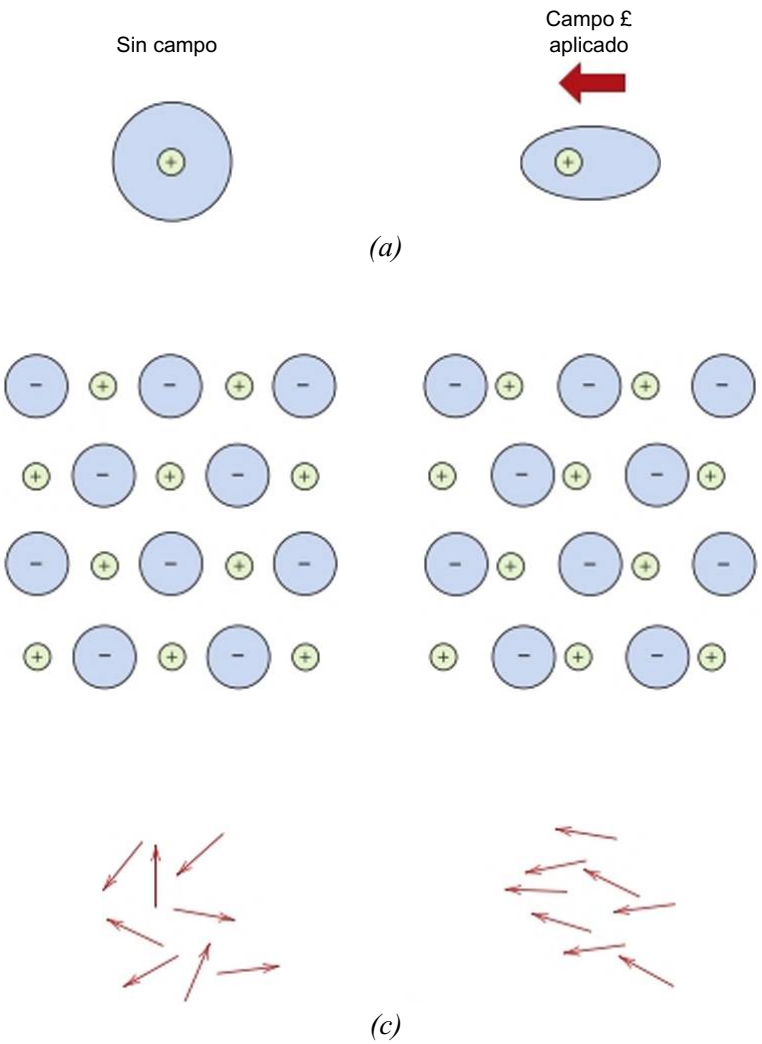



Figura 19.32 *(a)* La polarización electrónica resultante de la distorsión de una nube electrónica por acción de un campo eléctrico, (/>) Polarización iónica resultante de los desplazamientos relativos de iones cargados eléctricamente en respuesta a un campo eléctrico, (c) Respuesta de dipolos eléctricos permanentes (flechas) a un campo eléctrico aplicado, produciendo polarización por orientación. (De O. H. Wyatt y D. Dew-Hughcs, *Metals, Ceramic and Polymers,* Cambridge University Press, 1974 Reimpresión autorizada por Cambridge University Press).

La polarización total *P* de una sustancia es igual a la suma de las polarizaciones electrónicas, iónicas y de orientación

La polarización total $P$ de una sustancia es igual a la suma de las polarizaciones electrónicas, iónicas y de orientación ($P_e$, $P_i$ y $P_o$, respectivamente), o bien,

$$P = P_e + /\!>. + P_o \tag{19.34}$$

Una o más de estas contribuciones a la polarización total puede ser nula o despreciable con respecto a las otras. Por ejemplo, la polarización iónica no existe en materiales con enlace covalente, ya que no existen iones.

*Autoevaluación 19.9* Para el titanato de plomo sólido ($PbTiO_3$), ¿qué tipos de polarización son posibles? ¿Por que? *Nota:* El titanato de plomo tiene la misma estructura cristalina que el titanato de bario (Figura 19.35).

(Respuesta en www.revcrtc.com/microsites/callistcr2c).

## 19.21 DEPENDENCIA DE LA CONSTANTE DIELÉCTRICA RESPECTO A LA FRECUENCIA

En numerosas situaciones prácticas la corriente es alterna (ac), es decir, que el voltaje aplicado o el campo eléctrico cambia continuamente de dirección con el tiempo, tal como se indica en la Figura 19.23«. Si se considera un material dieléctrico sometido a polarización por un campo eléctrico fluctuantc, en cada inversión de la dirección los dipolos intentan reorientarse con el campo, tal como se ilustra en la Figura 19.33, en un proceso que requiere un tiempo finito. Para cada tipo de polarización existe un tiempo mínimo para la reorientación, que depende de la facilidad de realineación de los dipolos. La frecuencia de relajación es el recíproco del tiempo mínimo de reorientación.

frecuencia de relajación

Un dipolo no puede cambiar continuamente de orientación cuando la frecuencia del campo eléctrico aplicado excede su frecuencia de relajación y, por tanto, no contribuye a su constante dieléctrica. La dependencia de respecto a la frecuencia del campo se representa esquemáticamente en la Figura 19.34 para un medio dieléctrico que presenta los tres

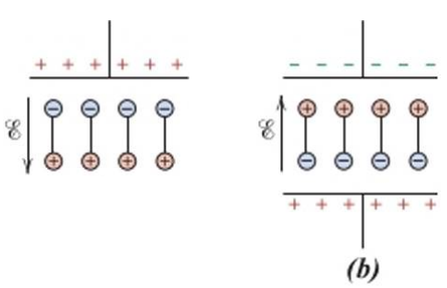



Figura 19.33 Orientaciones del dipolo para («) una polaridad de un campo eléctrico alterno y *(b)* la polaridad inversa. (De Richard A. Flinn y Paul K. Trojan, *Engineering Materials and Their Applications,* 4ª edición. Copyright © 1990 por John Wiley & Sons, Inc. Adaptación autorizada por John Wiley & Sons, Inc.).

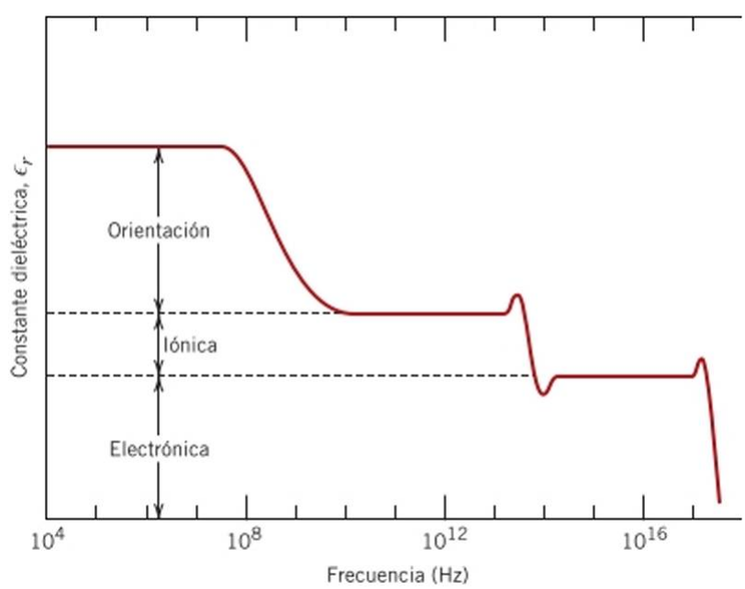



Figura 19.34 Variación de la constante dieléctrica con la frecuencia del campo eléctrico aplicado. Se indican las contribuciones de polarización electrónica, iónica y de orientación a la constante dieléctrica.

tipos de polarización (con el eje de frecuencia en escala logarítmica). Según esta figura, si el mecanismo de polarización deja de funcionar, se produce una disminución brusca en la constante dieléctrica. En caso contrario, *c,.* es virtualmente independiente de la frecuencia. La Tabla 19.5 recoge valores de la constante dieléctrica para 60 Hz y 1 MHz, que indican su dependencia de la frecuencia en el extremo bajo del espectro de frecuencias.

La absorción de energía eléctrica por un material dieléctrico sometido a un campo eléctrico alterno se denomina *pérdida dieléctrica.* Esta pérdida suele ser importante a frecuencias del campo eléctrico próximas a las frecuencias de relajación de cada uno de los tipos de dipolos operativos para un material específico. Interesa que un material tenga perdidas mínimas en las frecuencias de trabajo.

## 19.22 RIGIDEZ DIELÉCTRICA

Al aplicar un campo eléctrico muy elevado a través de materiales dieléctricos, un gran número de electrones pueden ser súbitamente excitados a energías dentro de la banda de conducción. Como consecuencia, la corriente a través del dieléctrico aumenta drásticamente por el movimiento de estos electrones; en ocasiones se producen quemaduras y vaporizaciones que provocan la degradación irreversible c incluso la rotura del material. Este fenómeno se conoce como *ruptura dieléctrica.* La rigidez dieléctrica, denominada en ocasiones *rigidez de ruptura dieléctrica,* representa la magnitud del campo eléctrico necesario para producir la ruptura dieléctrica. En la Tabla 19.5 se presentan los valores de rigidez dieléctrica de diversos materiales.

rigidez dieléctrica

## 19.23 MATERIALES DIELÉCTRICOS

Un gran número de cerámicos y polímeros se utilizan como aislantes o condensadores. Muchos cerámicos, entre ellos vidrio, porcelana, esteatita y mica, tienen constantes dieléctricas cuyos valores oscilan entre 6 y 10 (Tabla 19.5). Estos materiales también tienen un alto grado de estabilidad dimensional y resistencia a la tracción. Aplicaciones típicas incluyen aislamientos de líneas de potencia, aislamientos eléctricos, bases de interruptores y receptáculos de iluminación. El dióxido de titanio o titania ($TiO_2$) y los cerámicos basadas en el titanato, tales como el titanato de bario ($BaTiO_3$), se elaboran con constantes dieléctricas muy altas, resultando idóneas para aplicaciones en condensadores.

La magnitud de la constante dieléctrica para la mayoría de los polímeros es menor que en cerámicos, porque estos últimos tienen momentos dipolares mayores; los valores de ($_r$ para los polímeros generalmente están comprendidos entre 2 y 6. Estos materiales se utilizan habitualmente para el aislamiento de hilos conductores, cables, motores, generadores y otras aplicaciones similares, así como en algunos condensadores.

# Otras características eléctricas de los materiales

Otras dos características eléctricas relativamente importantes, que se encuentran en algunos materiales y que merecen una mención, son la ferroelectricidad y la piezoelectricidad.

## 19.24 FERROELECTRICIDAD

ferroeléctrico

El grupo de materiales dieléctricos denominados ferroeléctricos son aquellos que presentan *polarización instantánea,* es decir, polarización en ausencia de campo eléctrico. Son la analogía dieléctrica de los materiales fcrromagnéticos, que tienen un momento magnético permanente. En los materiales ferroeléctricos existen dipolos eléctricos permanentes, cuyo origen se explica para el titanato de bario, uno de los ferroeléctricos más comunes. La polarización espontánea es una consecuencia de la posición de los iones $Ba^2$ , $Ti^{4*}$ y $O^2$ dentro de la celda unitaria, como se representa en la Figura 19.35. Los iones $Ba^2$ están situados en los vértices de una celda unitaria con *simetría tetragonal* (un cubo ligeramente alargado en una dirección). El momento dipolar resulta de los desplazamientos relativos de los iones $O^2$ y $Ti^4$ desde sus posiciones simétricas, tal como se muestra en la vista lateral de la celda unitaria. Los iones $O^2$ están colocados cerca, pero ligeramente por debajo, de los centros

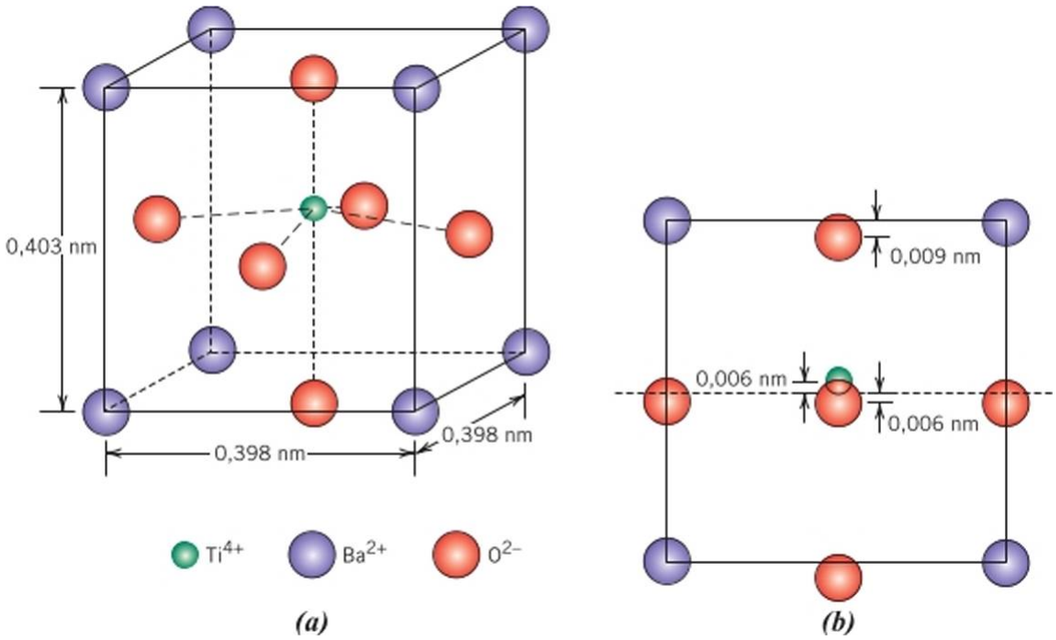



**Figura 19.35** Celda unitaria del titanato de bario ($BaTiO_3$) *(a)* en proyección isometrica y (¿>) vista de una cara, mostrando los desplazamientos de los iones $Ti^{4'}$ y $O^2$ desde el centro de la cara.

de cada una de las seis caras, mientras que los iones $Ti^4$ están desplazados hacia arriba respecto del centro de la celda unitaria. Por tanto, un momento iónico dipolar permanente está asociado con cada celda unitaria (Figura 19.356). Sin embargo, cuando el titanato de bario se calienta por encima de su *temperatura ferroeléctrica de Curie* (120 °C), la celda unitaria se convierte en un cubo y todos los iones adoptan posiciones simétricas dentro de la celda unitaria cúbica, de modo que el material ahora tiene la estructura de la perouskita o perovskita (Figura 4.9) y el comportamiento ferroeléctrico cesa.

La polarización espontánea de este grupo de materiales resulta como consecuencia de las interacciones entre dipolos permanentes, que se alinean mutuamente en la misma dirección. Por ejemplo, en el titanato de bario, los desplazamientos relativos de los iones $O^2$ y $Ti^4$ están en la misma dirección en todas las celdas unitarias dentro del volumen de una región de la muestra. Entre otros materiales que presentan ferroelectricidad, hay que citar la sal de Rochelle ($NaKC_4H_4O_64\text{-}H_2O$), el fosfato monopotásico ($K1I_2PO_4$), el niobato potásico ($KNbO_3$) y el titanato-circonato de plomo ($Pb[ZrO_3$, $TiO_3]$). Los materiales fcrroclcctricos tienen constantes dieléctricas $c_r$ muy elevadas a frecuencias relativamente bajas del campo aplicado (p. ej., el titanato de bario alcanza valores de 5000). En consecuencia, los condensadores fabricados con estos materiales son significativamente más pequeños que los construidos con otros materiales dieléctricos.

## 19.25 PIEZOELECTRICIDAD

Una propiedad inusual que presentan algunos materiales cerámicos (así como algunos polímeros) es la *piezoelectricidad,* literalmente presión-electricidad. La polarización eléctrica (p. ej., un campo eléctrico o voltaje) se induce en el cristal piezoeléctrico como resultado de una deformación mecánica (cambio dimensional) producida por la aplicación de una fuerza externa (Figura 19.36). Invirtiendo el signo de la fuerza externa (p. ej., de tracción a compresión) se invierte la dirección del campo. El efecto piezoeléctrico inverso también es una característica de estos materiales, y consiste en una deformación mecánica como resultado de la aplicación de un campo eléctrico externo.

piezoeléctrico

Los materiales piezoeléctricos se utilizan en los transductores que convierten energía mecánica en eléctrica y viceversa. Una de las últimas aplicaciones de los cerámicos piezoeléctricos ha sido en los sistemas sonar, que detectan y determinan las posiciones de objetos dentro del agua (p. ej., submarinos) mediante un sistema de emisión y recepción de

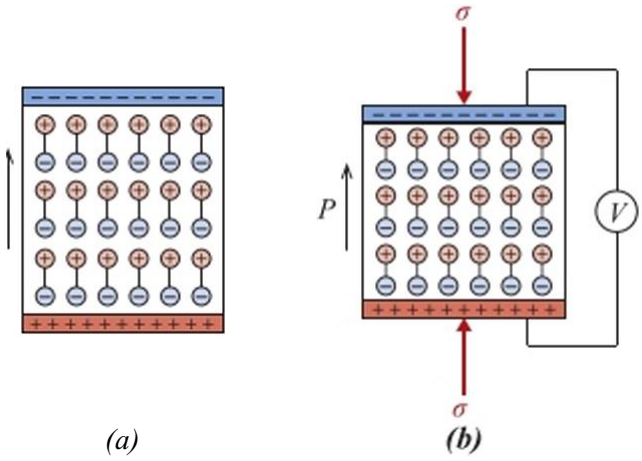



Figura 19.36 *(a)* Dipolos en un material piezoeléctrico. *(h)* Cuando el material se somete a un esfuerzo de compresión, se genera un voltaje. (© 1989 por Addison-Wesley Publishing Company, Inc.).

ultrasonidos. Mediante una señal eléctrica se hace oscilar un material piezoeléctrico, que produce vibraciones mecánicas de alta frecuencia que son transmitidas a través del agua. Al encontrar un objeto, las señales se reflejan, y otro material piezoeléctrico recibe esta energía vibracional reflejada y la convierte de nuevo en una señal eléctrica. La distancia desde la fuente ultrasónica y el cuerpo que la refleja se determina a partir del tiempo transcurrido entre el envío y la recepción de la señal.

Recientemente, el uso de dispositivos piczocléctricos ha aumentado espectacularmente como consecuencia de la progresiva automatización y la atracción de los consumidores por aparatos modernos sofisticados. Los dispositivos piezoeléctricos se utilizan en muchas de las aplicaciones actuales, incluyendo automoción (en equilibradores de ruedas, avisadores del cinturón de seguridad, indicadores de desgaste, sensores de entrada en puertas sin llave y sensores de airbag), informática/clcctrónica (micrófonos, altavoces, microactuadorcs para transformadores de discos duros y ordenadores portátiles), consumibles (cabezales de impresoras de chorro de tinta, medidores de tensión, soldadores ultrasónicos, detectores de humos) y medicina (bombas de insulina, terapia ultrasónica y dispositivos ultrasónicos de eliminación de cataratas).

Entre los materiales cerámicos piczocléctricos se encuentran titanatos de bario y plomo ($BaTiO_3$ y $PbTiO_3$), zirconato de plomo ($PbZrO_3$), titanato zirconato de plomo PZT [$Pb(Zr, Ti)O_3$] y niobato de potasio ($KNbO_3$). Esta propiedad es característica de materiales que tienen complicadas estructuras cristalinas con un bajo grado de simetría. El comportamiento de un espécimen pol¡cristalino piezoeléctrico se puede mejorar por calentamiento por encima de su temperatura de Curie, seguido de un enfriamiento a temperatura ambiente en un campo eléctrico fuerte.

## CONTENIDOS INNOVADORES

### *Cabezales de impresoras para inyección de tinta con cerámicos piezoeléctricos*

Los materiales piezoeléctricos se utilizan en los cabezales de impresoras de inyección de tinta que tiene los componentes y el modo de operación representados en los diagramas esquemáticos de la Figura 19.37. Uno de los componentes es el cabezal, formado por un disco flexible bicapa de cerámico piezoeléctrico (zona de color naranja) unida a un material deformable no piezoeléctrico (región verde); la tinta líquida y su depósito están representados en estos diagramas por las zonas azules. Las flechas cortas horizontales, dentro del piezoeléctrico, indican la dirección del momento dipolar permanente.

La operación del cabezal de la impresora (es decir, la expulsión de gotas de tinta de la boquilla) es el resultado del efecto piezoeléctrico inverso; es decir, el disco bicapa se hace flexionar hacia atrás y adelante por la

dilatación y contracción de la capa piczoclcctrica en respuesta a cambios de polaridad del voltaje aplicado. Por ejemplo, la Figura 19.37# muestra cómo la imposición del voltaje de polarización directa hace que el disco bicapa flexione de tal manera que arrastre tinta desde el depósito a la cámara de la boquilla. Al revertir la polarización, el voltaje obliga al disco bicapa a doblarse en el dirección opuesta, hacia la boquilla, para expulsar una gota de tinta (Figura 19.37/?). Finalmente, al eliminar el voltaje el disco vuelve a su configuración sin doblar (Figura 19.37c) en preparación para otra secuencia de eyecciones. Figura 19.37c.

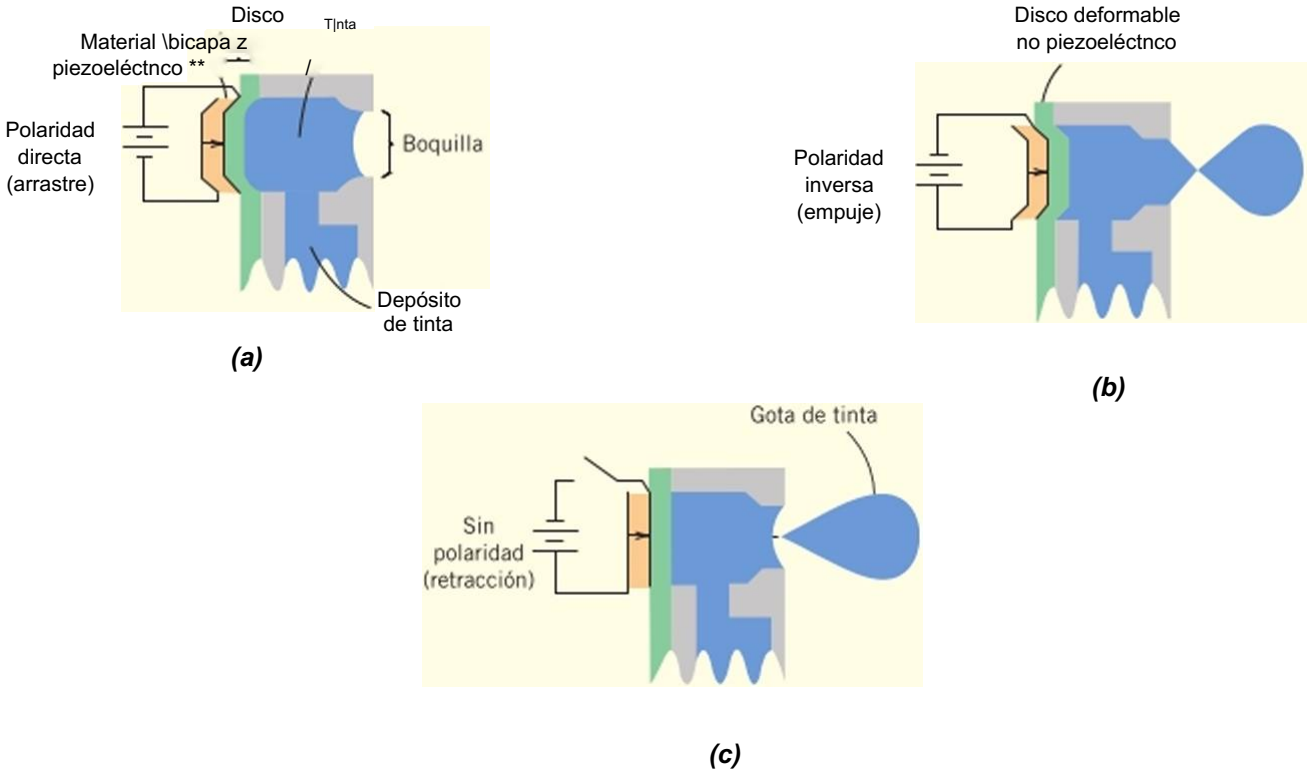



Figura 19.37 Secuencia esquemática de las operaciones de un cabezal de cerámico piezoeléctrico en una impresora de chorro de tinta. (#) Generación de un voltaje de polarización directa en la cámara de la boquilla de tinta cuando el disco bicapa se flcxiona en una dirección, (/?) Expulsión de una gota de tinta mediante inversión de la polarización, forzando la flexión de) disco en la dirección opuesta, (<?) Al eliminar el voltaje el disco bicapa se retrae a su configuración no doblada, a punto para la próxima secuencia. (Imágenes por cortesía de Epson America, Inc.).

## RESUMEN

**Ley de Ohm**
**Conductividad eléctrica**

- La facilidad con la que un material es capaz de transmitir una corriente eléctrica se expresa en términos de conductividad eléctrica o bien de su recíproco, la resistividad (Ecuaciones 19.2 y 19.3).
- La relación entre voltaje aplicado, corriente y resistencia es la ley de Ohm (Ecuación 19.1). Una expresión equivalente, Ecuación 19.5, relaciona la densidad de corriente, la conductividad y la intensidad del campo eléctrico.
- partir de su conductividad, los materiales sólidos se clasifican como metales, semiconductores o aislantes.

**Conducción electrónica e iónica**

- En la mayoría de los materiales la corriente eléctrica se origina por el movimiento de electrones libres, que se aceleran como respuesta a la acción de un campo eléctrico aplicado.
- En materiales iónicos puede tener lugar un movimiento neto de partículas cargadas, que también contribuyen en el proceso de conducción.

Bandas de energía

- El número de electrones libres depende de la estructura de bandas de energía electrónica del material.

Estructuras en sólidos

- Una banda electrónica es una serie de estados electrónicos que están separados respecto a la energía. Puede existir una de estas bandas para cada subnivel electrónico del átomo aislado.

Conducción en términos de modelos de enlaces atómicos y de bandas

- La *estructura de bandas de energía electrónica* se refiere a la forma en que las bandas más externas interactúan y se llenan de electrones.

  En los metales son posibles dos tipos de estructuras de bandas (Figuras 19.4# y 19.46). Los estados electrónicos vacíos son adyacentes a los llenos.

  Las estructuras de bandas para semiconductores y aislantes son similares (ambas tienen un intervalo prohibido de energía que, a 0 K, se encuentra entre una banda de valencia llena y una banda de conducción vacía). La magnitud de este intervalo entre bandas es relativamente amplio (> 2 eV) para aislantes (Figura 19.4c) y relativamente estrecho (< 2 eV) para semiconductores (Figura 18.4d).

- Un electrón se convierte en libre si se excita desde un estado lleno hasta uno vacío de mayor energía.
- Se necesita relativamente poca energía para la excitación electrónica en metales (Figura 19.5), ya que contienen gran cantidad de electrones libres.
- Se necesitan valores mayores de energía para la excitación electrónica en semiconductores y aislantes (Figura 19.6), ya que cuentan con poca concentración de electrones libres y valores muy pequeños de conductividad.

Movilidad electrónica

- Los electrones libres sometidos a la acción de un campo eléctrico son dispersados por las imperfecciones de la red cristalina. La magnitud de la movilidad electrónica es un indicador de la frecuencia de dispersión.

Movilidad electrónica

- En muchos materiales la conductividad eléctrica es proporcional al producto de la concentración electrónica y la movilidad (Ecuación 19.8).

Resistividad eléctrica de metales

- En los materiales metálicos la resistividad eléctrica aumenta con la temperatura, con el contenido de impurezas y con la deformación plástica. La contribución de cada uno de estos parámetros a la resistividad total es aditiva (regla de Matthicsscn, Ecuación 19.9).
- Las Ecuaciones 19.10, 19.11 y 19.12 resumen las contribuciones térmicas y de impurezas en aleaciones de soluciones sólidas y bifásicas.

Semiconducción intrínseca

- Los semiconductores pueden ser elementos (Si y Cic) o bien compuestos con enlace covalente.

Semiconducción extrínseca

- En estos materiales, además de los electrones libres, los huecos (electrones perdidos en la banda de valencia) pueden participar en el proceso de conducción (Figura 19.11).
- Los semiconductores se clasifican como intrínsecos o extrínsecos.

  En el comportamiento intrínseco, las propiedades eléctricas son inherentes al material puro. Las concentraciones de electrones y huecos son ¡guales. La conductividad eléctrica se puede calcular utilizando la Ecuación 19.13 (o la Ecuación 19.15).

  El comportamiento eléctrico de los semiconductores extrínsecos está determinado por las impurezas. Los semiconductores extrínsecos pueden ser de tipo *n* o de tipo p, dependiendo de si los portadores de carga mayoritarios son electrones o huecos, respectivamente.

Dependencia de la concentración de portadores con la temperatura

- Las impurezas donantes introducen un exceso de electrones (Figuras 19.12 y 19.13); las impurezas aceptantes introducen huecos en exceso (Figuras 19.14 y 19.15).
- La conductividad eléctrica de un semiconductor tipo *n* se puede calcular utilizando la Ecuación 19.16; para un semiconductor tipo p, se utiliza la Ecuación 19.17.

Factores que afectan a la movilidad de los portadores

- Al aumentar la temperatura la concentración de portadores intrínsecos se incrementa drásticamente (Figura 19.16).
- En un gráfico de concentración de portadores mayoritarios frente a la temperatura, para semiconductores extrínsecos, la concentración de portadores es independiente de la temperatura

en la región extrínseca (Figura 19.17). La magnitud de la concentración de portadores en esta región es aproximadamente igual al nivel de impurezas.

- Las movilidades de electrones y huecos, en semiconductores extrínsecos, (1) decrecen al aumentar la concentración de impurezas (Figura 19.18) y (2) en general decrecen al aumentar la temperatura (Figuras 19.19¿/ y 19.19/?).

El efecto Hall

- Usando un experimento del efecto Hall es posible determinar el tipo de portador de carga (electrón o hueco) asi como la concentración de portadores y la movilidad.

Dispositivos semiconductores

- Diversos dispositivos semiconductores emplean las características eléctricas únicas de estos materiales para conseguir funciones electrónicas específicas.
- La unión rectificadora *p-n* (Figura 19.21) se utiliza para transformar la corriente alterna en corriente continua.
- Otro dispositivo semiconductor es el transistor, empleado para amplificar señales eléctricas y también como dispositivos de conmutación en circuitos de computación. Hay transistores de unión y transistores MOSFET (Figuras 19.24. 19.25 y 19.26).

Conducción eléctrica en cerámicos iónicos y en polímeros

- La mayoría de los cerámicos iónicos y de los polímeros son aislantes a temperatura ambiente. Las conductividades eléctricas de estos materiales están comprendidas entre $10^{9}$ y $10^{18}$ $(Qm)^{1}$, mientras que las de los metales son del orden de $10^{7}$ $(Q\text{-}m)"^{1}$.

Comportamiento dieléctrico

Capacidad

Polarización y vector campo

- Se dice que existe un *dipolo* cuando hay una separación neta de cargas negativas y positivas a nivel atómico o molecular.
- La *polarización* es la alineación de dipolos eléctricos con un campo eléctrico.
- Un *material dieléctrico* es un aislante eléctrico susceptible a la polarización en presencia de un campo eléctrico.
- El fenómeno de la polarización explica la aptitud de un dieléctrico para aumentar el almacenamiento de carga de los condensadores.
- La capacidad depende del voltaje aplicado y de la cantidad de carga almacenada, según la Ecuación 19.24.
- La eficiencia del almacenamiento de carga de un condensador se expresa en términos de la constante dieléctrica o permitividad relativa (Ecuación 19.27).
- Para un condensador de placas paralelas, la capacidad es función de la permitividad del material entre placas, así como del área de las placas y la distancia entre ellas, según la Ecuación 19.26.
- El desplazamiento de dieléctrico dentro de un medio dieléctrico depende del campo eléctrico aplicado y de la polarización inducida, de acuerdo con la Ecuación 19.31.
- Para algunos materiales dieléctricos, la polarización inducida por un campo eléctrico aplicado se describe en la Ecuación 19.32.

Tipos de polarización

- Los tipos de polarización electrónica posibles incluyen la electrónica (Figura 19.32«), la iónica (Figura 19.32/?) y la de orientación (Figura 19.32c). No necesariamente coinciden todos en un material dieléctrico.

Dependencia de la constante dieléctrica con la frecuencia

- En campos eléctricos alternos, si un tipo de polarización específico contribuye a la polarización total y depende de la frecuencia, el mecanismo de la polarización deja de funcionar cuando la frecuencia aplicada es superior a la frecuencia de relajación (Figura 19.34).

Otras características eléctricas de los materiales

- Los materiales ferroeléctricos presentan polarización espontáneamente, de modo que se polarizan en ausencia de campo magnético.
- Cuando se aplica un esfuerzo mecánico a un material piezoeléctrico, se genera un campo eléctrico.

## Términos y conceptos importantes

Aislante
Banda de conducción
Banda de energía electrónica
Banda de valencia
Capacidad
Circuito integrado
Conducción iónica
Conductividad eléctrica
Constante dieléctrica
Desplazamiento dieléctrico
Dieléctrico
Diodo
Dipolo eléctrico
Dopaje
Efecto Hall
Electrón libre
Energía de Fermi
Estado aceptor o aceptante
Estado donador o donante
Fcrroeléctrico
Frecuencia de relajación
Hueco
Intervalo prohibido de energía
Regla de Matthiessen
Ley de Ohm
Metal
MOSFET
Movilidad
Permitividad
Piczoeléctrico
Polaridad directa
Polaridad inversa
Polarización
Polarización de orientación
Polarización electrónica
Polarización iónica
Regla de Matthiessen
Resistividad eléctrica
Rigidez dieléctrica
Semiconductor
Semiconductor extrínseco
Semiconductor intrínseco
Transistor de unión
Unión rectificadora

## REFERENCIAS


Bube, R. H., *Electrons in Solids,* 3rd edition. Academic Press, San Diego, 1992.

Hummel. R. E., *Electronic Properties of Materials,* 4th edition, Springer, New York, 2011.

Irene, E. A., *Electronic Materials Science,* Wiley, Hoboken. NJ, 2005.

Jiles. D. C., *Introduction to the Electronic Properties of Materials,* 2nd edition, CRC Press, Boca Raton, FL, 2001.

Kingery, W. D., H. K. Bowen y D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics.* 2nd edition. Wiley, New-York, 1976. Chapters 17 and 18.

Kittel, C., *Introduction to Solid State Physics,* 8th edition, Wiley, Hoboken, NJ. 2005. An advanced treatment.

Livingston. J., *Electronic Properties of Engineering Materials,* Wiley, New York, 1999.

Pierret, R. F., *Semiconductor Device Fundamentals.* Addison-Wesley, Boston, 1996.

Rockett. A., *The Materials Science of Semiconductors,* Springer, New′ York, 2008.

Solymar, L. y D. Walsh, *Electrical Properties of Materials.* 8th edition. Oxford University Press, New York. 2010.


## CUESTIONES Y PROBLEMAS

### *Ley de Ohm*

### *Conductividad eléctrica*

**19.1** **(a)** Calcular la conductividad eléctrica de una muestra cilindrica de silicio de 5,0 mm de diámetro y 50 mm de longitud a través de la cual pasa una corriente de 0,1 A en la dirección axial. Se mide un voltaje de 12,5 V entre dos puntos separados 38 mm.

**(b)** Calcular la resistencia de toda la probeta (50 mm).

**19.2** Un hilo conductor de cobre de 100 m de longitud debe experimentar una caída de voltaje inferior a 1,5 V cuando pasa una corriente de 2,5 A. Utilizando los datos de la Tabla 19.1, calcular el diámetro mínimo del hilo.

**19.3** Un hilo de aluminio de 5 mm de diámetro no debe presentar una resistencia superior a 2,5 Q. Utilizando los datos de la Tabla 19.1, calcular la máxima longitud del hilo.

**19.4** Demostrar que las dos expresiones de la ley de Ohm de las Ecuaciones 19.1 y 19.5 son equivalentes.

**19.5** **(a)** Usando los datos de la Tabla 19.1, calcular la resistencia de un alambre de cobre de 5 mm de diámetro y 2 m de longitud, (b) ¿Cuál sería el flujo de corriente si el potencial a través de los extremos del alambre es 0,05 V? (c) ¿Cuál es la densidad de corriente? (d) ¿Cuál es la magnitud del campo eléctrico a través de los extremos del alambre?

### *Conducción electrónica e iónica*

**19.6** ¿Cuál es la distinción entre conducción electrónica e iónica?

### *Estructura de bandas de energía en sólidos*

**19.7** ¿Cuál es la diferencia entre la estructura electrónica de un átomo aislado y la de un material sólido?

### *Conducción en términos de la estructura de bandas de energía y los modelos de enlace atómico*

**19.8** Comentar las razones que justifican la diferencia de conductividad eléctrica entre metales, semiconductores y aislantes, en términos de la estructura de bandas de energía electrónica.

### *Movilidad de electrones*

**19.9** Explicar brevemente el significado de la velocidad de arrastre y la movilidad de un electrón libre.

**19.10** **(a)** Calcular la velocidad de arrastre de los electrones del germanio a temperatura ambiente y cuando la magnitud del campo eléctrico es de 1000 V/m. (b) En estas circunstancias, ¿cuánto tiempo tarda un electrón para desplazarse 25 mm a lo largo del cristal?

**19.11** A temperatura ambiente la conductividad eléctrica y la movilidad de los electrones para el cobre son 6,0 x 10 (Q-m) $^{1}$ y 0,0030 $m^2$/V s, respectivamente, **(a)** Calcular el número de electrones libres por metro cúbico para el cobre a temperatura ambiente, (b) ¿Cuál es el número de electrones libres por átomo de cobre? Suponer una densidad de 8,9 g/cm'.

**19.12** **(a)** Calcular el número de electrones libres por metro cúbico para el oro, suponiendo que hay 1,5 electrones libres por átomo de oro. La conductividad eléctrica y la densidad de Au son 4,3 x $10^7$ (Q m) $^{1}$ y 19,32 g/$cm^3$, respectivamente. (b) Ahora, calcular la movilidad de los electrones para Au.

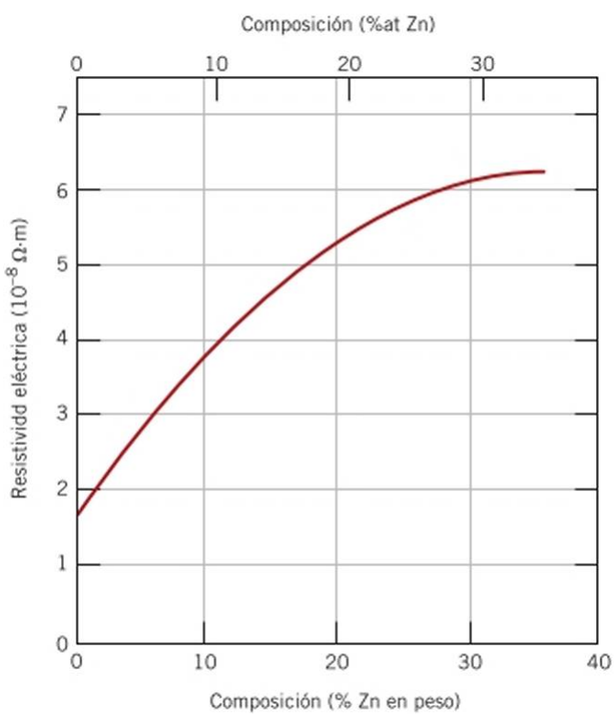



**Figura 19.38** Resistividad eléctrica a temperatura ambiente, frente a composición, para aleaciones cobre-zinc. (Adaptación de *Metals Handbook: Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Pure Metals,* Vol. 2, 9ª edición, II. Baker. (Editor de Organización), 1979. Reproducción autorizada por ASM International. Materials Park, OH].

### *Resistividad eléctrica de los metales*

**19.1.3** A partir de la Figura 19.38, estimar el valor de *A* en la Ecuación 19.11 para el zinc como una impureza en aleaciones cobre-zinc.

**19.14** **(a)** Usando los datos de la Figura 19.8, determinar los valores de $p_0$ y *a* de la Ecuación 19.10 partir de la ecuación para el cobre puro. Considerar la temperatura *T* en grados Celsius, **(b)** Determinar el valor de *A* en la Ecuación 19.11 para el níquel como impureza del cobre, utilizando los datos de la Figura 19.8. (c) Usando los resultados de las partes (a) y (b), estimar la resistividad eléctrica del cobre que contiene 1,75 %at de Ni a 100 °C.

**19.15** Determinar la conductividad eléctrica de una aleación Cu-Ni que tiene un límite clástico de 130 MPa (véase Figura 9.16).

**19.16** El bronce de estaño tiene una composición de 96% en peso de Cu y 4% en peso de Sn y consta de dos fases a temperatura ambiente: una fase a, que es de cobre con una cantidad muy pequeña de estaño en solución sólida, y una fase *c,* que tiene aproximadamente 37% en peso de Sn. Calcular la conductividad, a temperatura ambiente, de esta aleación considerando los datos siguientes:

| Fase | Resistividad eléctrica (£i m) | Densidad (g/$cm^3$) |
|---|---|---|
| *o.* | 1,88 x 10 $^{8}$ | 8,94 |
| *E* | 5,32 x 10 $^{7}$ | 8,25 |

**19.17** Se requiere un alambre cilindrico metálico de 5 mm de diámetro para conducir una corriente de 12 A con una caída mínima de 0,01 V por cada 300 mm de alambre. De los metales y aleaciones enumerados en la Tabla 19.1, ¿cuáles son posibles candidatos?

### *Semiconducción intrínseca*

**19.18** **(a)** A partir de los datos presentados en la Figura 19.16, determinar el número de electrones libres por átomo para el germanio y el silicio intrínsecos a temperatura ambiente (298 K). Las densidades de Ce y Si son 5,32 y 2,33 g/$cm^3$, respectivamente.
(b) Ahora, explicar la diferencia de estos valores de electrones libres por átomo.

**19.19** Para los semiconductores intrínsecos, la concentración del portador intrínseco *n,* depende de la temperatura, según

*n¡* exp^-^y | (19.35a)

o, tomando logaritmos naturales,

In/?,·*19.35) — -b)

Por tanto, una gráfica de In *n¡* frente a 1/T (K) [1] debería ser lineal y con una pendiente de *-Eflk.* Con esta información y los datos representados en la Figura 19.16, determinar las energías de los intervalos prohibidos para el silicio y el germanio y comparar estos valores con los de la Tabla 19.3.

**19.20** Explicar brevemente la presencia del factor 2 en el denominador de la ecuación 19.35a.

**19.21** A temperatura ambiente, la conductividad eléctrica de PbTe es 650 (Q m) mientras que las movilidades de los electrones y de los huecos son 0,16 y 0,080 $m^2$/Vs, respectivamente. Calcular la concentración de portadores intrínsecos para PbTe a temperatura ambiente.

**19.22** ¿Es posible que los semiconductores compuestos tengan un comportamiento intrínseco? Explicar la respuesta.

**19.23** Para cada uno de los siguientes pares de semiconductores, decidir cuál tiene la menor energía del intervalo prohibido $E_g$ c indicar el motivo de la elección, (a) ZnS y CdSe, (b) Si y C (diamante), (c) $A1_2O_3$ y ZnFe, (d) ZnSe y InSb (e) GaAs y AIP.

### *Semiconducción extrínseca*

**19.24** Definir los siguientes términos relacionados con materiales semiconductores: intrínseco, extrínseco, compuesto, elemental. Citar un ejemplo de cada uno.

**19.25** Se sabe que un semiconductor de tipo *n* tiene una concentración de electrones de 3 x $10^{ls}$ m \ Si la velocidad de arrastre de los electrones es de 100 m/s en un campo eléctrico de 600 V/m, calcular la conductividad del este material.

**19.26** **(a)** Explicar cómo las impurezas donadoras en los semiconductores dan lugar a una mayor cantidad de electrones libres que los generados por excitaciones desde la banda de valencia a la banda de conducción, **(b)** Explicar además cómo las impurezas aceptaras dan lugar a un número de huecos superior al generado en la banda de valencia por los electrones excitados a la banda de conducción.

**19.27** **(a)** Explicar por qué no se generan huecos debido a la excitación de los electrones de los átomos de las impurezas donadoras, (b) Explicar por qué no se generan electrones libres por la excitación de los electrones de los átomos de impurezas accptoras.

**19.28** Predecir si cada uno de los siguientes elementos actuará como un donador o un aceptar cuando se añada al material semiconductor indicado. Suponer que los elementos de impurezas son sustitucionales.

| Impureza | Semiconductor |
|---|---|
| P | Ge |
| S | AIP |
| In | CdTe |
| Al | Si |
| Cd | GaAs |
| Sb | ZnSe |

**19.29** **(a)** La conductividad eléctrica de una muestra de silicio a temperatura ambiente es de 5,93 x 10 ’ (Q m) *. La concentración de huecos se sabe que es de 2,0 x 1O$^{22}$ m \ Utilizando los datos de movilidades de electrones y huecos para el silicio de la Tabla 19.3, calcular la concentración de electrones, (b) Partiendo del resultado de la parte (a), indicar si la muestra es intrínseca, extrínseca de tipo *n* o extrínseca de tipo *p.* ¿Por qué?

**19.30** Un material de germanio al cual se han agregado $10^{2}$’ m átomos de Sb es un semiconductor extrínseco a temperatura ambiente y prácticamente todos los átomos de Sb se han ionizado (es decir, cada átomo de Sb es un portador de carga), (a) ¿Es de tipo *n* o de tipo p? (b) Calcular la conductividad eléctrica de este material, suponiendo que las movilidades de electrones y huecos son 0,2 y 0,1 nr/V s, respectivamente.

**19.31** Se han determinado las siguientes características eléctricas para el fosfuro de Indio (InP), tanto intrínseco como extrínseco de tipo p, a temperatura ambiente:

| | <7 (Q ·ni)[1] | *n* ($m^3$) | P ($m^3$) |
|---|---|---|---|
| Intrínseco | 2,5 x $10^{6}$ | 3,0 x $10^{13}$ | 3,0 x $10^{13}$ |
| Extrínseco (tipo *n)* | 3,6 x $10^{5}$ | 4,5 x $10^{14}$ | 2,0 x $10^{12}$ |

Calcular las movilidades de electrones y de huecos.

### *Dependencia de la concentración de portadores con la temperatura*

**19.32** Calcular la conductividad del silicio intrínseco a 100 °C.

**19.33** A temperaturas próximas a la temperatura ambiente, la dependencia de la conductividad del germanio intrínseco con la temperatura viene dada por

$$<7 = Cr^{3/2} - \exp(-\sqrt{\lambda}\int^{E_g} \qquad (19.36)$$

donde C es una constante independiente de la temperatura y *T*está en grados Kelvin. Utilizando la ecuación 19.36, calcular la conductividad eléctrica intrínseca de germanio a 150 °C.

**19.34** Utilizando la Ecuación 19.36 y los resultados del Problema 19.33, determinar la temperatura a la que la conductividad eléctrica de germanio intrínseco es 22,8 $(Qm)^{1-}$.

**19.35** Estimar la temperatura a la que el GaAs tiene una conductividad eléctrica de 3,7 x 10 $^{3}$ $(íhin)^{-1}$, suponiendo que la *a* depende de la temperatura según la Ecuación 19.36. Utilizar los datos de la Tabla 19.3.

**19.36** Comparar la dependencia de la conductividad de los metales y semiconductores intrínsecos con la temperatura. Explicar brevemente la diferencia de comportamiento.

### *Factores que afectan a la movilidad de los portadores*

**19.37** Calcular la conductividad eléctrica, a temperatura ambiente, del silicio dopado con 5 x $1O^{23}$ m $^{3}$ de átomos de boro.

**19.38** Calcular la conductividad eléctrica, a temperatura ambiente, del silicio dopado con 2 x $10^{2-'}$ m $^{3}$ de átomos de arsénico.

**19.39** Estimar la conductividad eléctrica a 130 °C de silicio dopado con $10^{22}$ m $^{3}$ de átomos de aluminio.

**19.40** Estimar la conductividad eléctrica a 85 °C de silicio dopado con $1O^{20}$ m $^{3}$ de átomos de fósforo.

### *Efecto hall*

**19.41** Se sabe que un metal hipotético tiene una resistividad eléctrica de 4 x 10 $^{s}$ Q m. Una corriente de 40 A pasa a través de una muestra de este metal con un espesor de 30 mm. Cuando se impone simultáneamente un campo magnético de 0,75 tcsla en una dirección perpendicular a la de la corriente, se mide un voltaje de Hall de -1,26 x 10 V. Calcular (a) la movilidad de los electrones de este metal y (b) el número de electrones libres por metro cúbico.

**19.42** Para una aleación metálica se sabe que los valores de conductividad eléctrica y de movilidad de los electrones son 2,0 x 10 $(Q\text{-}m)^{"1}$ y 0,0025 $m^2/V\text{-}s$, respectivamente. A través de una muestra de 40 mm de espesor circula una corriente de 45 A. ¿Qué campo magnético tendría que imponerse para producir un voltaje de Hall de-1,0 x $10^{7-}$ V?

### *Dispositivos semiconductores*

**19.43** Describir brevemente los movimientos de electrones y huecos en una unión *p-n* para polaridades directa e inversa; explicar cómo se produce la rectificación.

**19.44** ¿Cómo se disipa la energía de la reacción descrita en la Ecuación 19.21?

**19.45** ¿Qué dos funciones desempeña un transistor en un circuito electrónico?

**19.46** Citar las diferencias en el funcionamiento y aplicación de transistores de unión y MOSFET.

### *Conducción en materiales iónicos*

**19.47** En la Sección 6.4 (Figura 6.4) se observa que en FeO (wüstita) puede haber iones de hierro $Fe^{2+}$ y $Fe^{3+}$. La cantidad de cada uno de estos tipos de iones depende de la temperatura y de la presión de oxígeno ambiental. Además, con el fin de mantener la electroneutralidad, se crea una vacante de $Fe^{2}$ por cada dos iones Fe ' que se forman. En consecuencia, con el fin de reflejar la existencia de estas vacantes, la wüstita se representa a menudo con la fórmula $Fe_{(Hv}$,O, donde x es una pequeña fracción menor que la unidad.

En este material $Fe_{(1—x)}O$ no estequiométrico, la conducción es electrónica y, de hecho, se comporta como un semiconductor de tipo es decir, los iones $Fe^{3}$ actúan como aceptores de electrones y es relativamente fácil excitar un electrón desde la banda de valencia en un estado aceptor $Fc^{3+}$, con la formación de un hueco. Determinar la conductividad eléctrica de una muestra de wüstita con una movilidad de huecos de 1,0 x 10 $^{5}$ $m^2/V\text{-}s$, y para la cual el valor de x es 0,060. Suponer que los estados aceptores están saturados (es decir, que existe un hueco para cada ion $Fe^{3}$ ). La wüstita tiene la estructura cristalina del cloruro de sodio con una unidad de longitud de arista de la celda unitaria de 0,437 nm.

**19.48** A temperaturas entre 775 °C (1048 K) y 1100 °C (1373 K), la energía de activación y el factor preexponencial para el coeficiente de difusión del $Fe^{2*}$ en FeO valen 102000 J/mol y 7,3 x 10 $^{s}$ nr/s, respectivamente. Calcular la movilidad del ion $Fe^{21}$ a 1000 °C (1273 K).

### *Capacidad*

**19.49** Un condensador de placas paralelas con un material dieléctrico que tiene un de 2,5 presenta una distancia entre placas de I mm. Si se utiliza otro material con una constante dieléctrica de 4,0 y la capacidad no debe cambiar, ¿cuál debe ser la nueva distancia entre las placas?

**19.50** Un condensador de placas paralelas con dimensiones de 120 mm por 30 mm y una separación entre placas de 3 mm, debe tener una capacidad mínima de 38 pF (3,8 x 10 $^{11}$ F) cuando se aplica un potencial alterno de 500 V a una frecuencia de 1 MHz. ¿Cuál de los materiales que figuran en la Tabla 19.5 son posibles candidatos? ¿Por qué?

**19.51** Considerar un condensador de placas paralelas con un área de 2800 $mm^2$, una separación entre

placas de 4 mm y con un material entre las placas que tiene una constante dieléctrica de 4,0.

**(a)** ¿Cuál es la capacidad de este condensador?

**(b)** Calcular el campo eléctrico que debe aplicarse para almacenar una carga de 2 x 10 $^{s}$ C en cada placa.

**19.52** Explicar el mecanismo por el que la capacidad de almacenamiento de carga se incrementa por la inserción de un material dieléctrico entre las placas de un condensador.

### *Vectores de campo y polarización*

### *Tipos de polarización*

**19.53** Para el NaCl, los radios iónicos de Na y Cl son 0,102 y 0,181 nm, respectivamente. Si la aplicación de un campo eléctrico externo produce una dilatación del 5% de la red, calcular el momento dipolar para cada par Na -Cl. Suponer que este material es completamente no polarizado en ausencia de un campo eléctrico.

**19.54** La polarización *P* de un material dieléctrico colocado dentro de un condensador de placas paralelas debe ser de 1,0 x 10 $^{6}$ C/m$^2$.

**(a)** ¿Cuánto debe valer la constante dieléctrica si se aplica un campo eléctrico de 5 $^{x}$ 10$^4$ V/m?

**(b)** ¿Cuál será el desplazamiento dieléctrico /)?

**19.55** Una carga de 4,0 $^{x}$ 10 $^{11}$ C se va a almacenar en cada placa de un condensador de placas paralelas que tiene una superficie de 160 mm$^2$ y una separación entre placas de 3,5 mm.

**(a)** ¿Qué voltaje se requiere si se coloca entre las placas un material que tiene una constante dieléctrica de 3,5?

**(b)** ¿Qué voltaje se requeriría si se utilizara el vacío?

**(c)** ¿Cuáles son las capacidades en los apartados (a) y(b)?

**(d)** Calcular el desplazamiento dieléctrico para el apartado (a).

**(e)** Calcular la polarización en el apartado (a).

**19.56 (a)** Para cada uno de los tres tipos de polarización, describir brevemente cl mecanismo por cl cual los dipolos son inducidos u orientados por la acción de un campo eléctrico aplicado, (b) En el caso de titanato de plomo sólido ($PbTiO_3$), neón gaseoso, diamante, KC1 sólido y $NH_3$ líquido, ¿qué tipos de polarización son posibles? ¿Por qué?

**19.57 (a)** Calcular la magnitud del momento dipolar asociado con cada celda unitaria de $BaTiO_3$, como se ilustra en la Figura 19.35.

**(b)** Calcular la polarización máxima posible para este material.

### *Dependencia de la constante dieléctrica con la frecuencia*

**19.58** La constante dieléctrica de un vidrio de sosacal medida a frecuencias muy altas (del orden de 10$^{1}$-■' Hz) es de aproximadamente 2,3. ¿Qué fracción de la constante dieléctrica, a relativamente bajas frecuencias (1 MHz), se atribuye a la polarización iónica? Despreciar cualquier contribución a la polarización proveniente de la orientación.

### *Ferroelectricidad*

**19.59** Explicar brevemente por qué el comportamiento ferroeléctrico de $BaTiO_3$ cesa por encima de su temperatura ferroeléctrica de Curie.

## PROBLEMAS DE DISEÑO

### *Resistividad eléctrica de los metales*

**19.D1** Una aleación de 95% Pt-5% Ni en peso tiene una resistividad eléctrica de 2,5 x 10 Qm a temperatura ambiente (25°C). Calcular la composición de una aleación de platino-níquel que, a temperatura ambiente, tiene una resistividad de 2,00 x 10 $^{7}$ Qm. La resistividad a temperatura ambiente del platino puro puede determinarse a partir de los datos de la Tabla 19,1. Suponer que el platino y el níquel forman una solución sólida.

**19.D2** Utilizando la información contenida en las Figuras 19.8 y 19.39, determinar la conductividad eléctrica de una aleación de 80% Cu-20% Zn en peso a -150 °C (123 K).

**19.D3** ¿Es posible alear cobre con níquel para alcanzar un límite elástico mínimo de 350 MPa y mantener aún una conductividad eléctrica de 2,5 x 10$^6$ (Qm)$^{-1}$? Si no es posible, explicar por qué. En caso afirmativo, ¿qué concentración de níquel se requiere? Véase Figura 9.16«.

### *Semiconducción extrínseca*

### *Factores que afectan a la movilidad de portadores*

**19.D4** Especificar un tipo de impurezas donantes y la concentración (porcentaje en peso) que producirá un material de silicio de tipo zz que a temperatura ambiente tenga una conductividad eléctrica de 50 (Qm) ′.

**19.D5** Un diseño de circuitos integrados requiere que se produzca difusión de boro en silicio de muy alta pureza a temperatura elevada. Es necesario que, a una distancia de 0,2 pm de la superficie de la oblea de silicio, la conductividad eléctrica a temperatura ambiente sea de 1,5 x 10' (Q-m) La concentración de B en la superficie del Si se mantiene a un nivel constante de 2,0 x $10^{25}$ $m^{-J}$; además, se supone que la concentración de B en el material original de Si es despreciable y que a temperatura ambiente, los átomos de boro están saturados. Especificar la temperatura a la que este tratamiento térmico de difusión tendrá lugar si el tiempo de tratamiento es de una hora. El coeficiente de difusión para la difusión de B en Si es una función de la temperatura como

$$£>(m^2/s) = 2{,}4 \times 10^{\text{“}} \quad \exp \frac{347\ \text{kJ/mol}}{RT}$$

## *Dispositivos semiconductores*

**19.D6** Uno de los procedimientos en la producción de circuitos integrados es la formación de una delgada la capa aislante de $SiO_2$ en la superficie de los chips (véase Figura 19.26). Esto se logra mediante la oxidación de la superficie de silicio sometiéndolo a una atmósfera oxidante (oxígeno gaseoso o vapor de agua) a una temperatura elevada. La velocidad de crecimiento de la película de óxido es parabólica, de modo que el espesor de la capa de óxido (x) es función del tiempo (z) de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$x^2 = Bt \qquad (19.37)$$

Aquí, el parámetro $B$ depende tanto de la temperatura y la atmósfera oxidante.

**(a)** Para una atmósfera de $O_2$ a una presión de 1 atm, la dependencia de la temperatura de $B$ (en unidades de $pm^2/h$) es como sigue:

$$B = 800 \exp\left(\frac{1{,}24\ \text{eV}}{KT}\right) \qquad 19.38)\ a)$$

donde $k$ es la constante de Boltzmann (8,62 x 10 - eV/átomo) y $T$ está en K. Calcular el tiempo necesario para que la capa de óxido (en una atmósfera de $O_2$) crezca 75 nm de espesor, tanto a 750 °C como a 900 °C.

**(b)** En una atmósfera de $H_2O$ (1 atm de presión), la expresión para $B$ (nuevamente en pnr/h) es

$$B = 215 \exp\left(\frac{0{,}70\ \text{eV}}{I\text{--------}}\right) \qquad (19.38b)$$

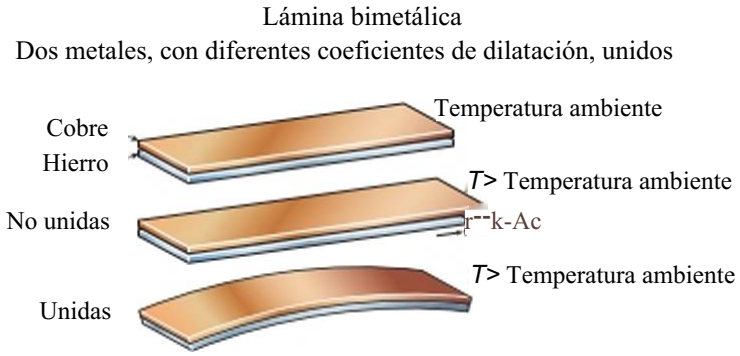
Calcular el tiempo necesario para que crezca una capa de óxido de 100 nm de espesor (en una atmósfera de $H_2O$) tanto a 750 °C como a 900 °C y comparar estos tiempos con los calculados en la parte (a).

**19.D7** La base de material semiconductor utilizado en prácticamente todos los circuitos integrados modernos es silicio. Sin embargo, el silicio tiene algunas limitaciones y restricciones. Escribir un ensayo comparando las propiedades y aplicaciones (o aplicaciones potenciales) de silicio y arseniuro de galio.

## *Conducción en materiales iónicos*

**19.D8** En el Problema 19.47 se ha indicado que FeO (wüstita) puede comportarse como un semiconductor en virtud de la transformación de $Fe^{2}$* a Fe' y por la creación de vacantes $Fe^{2}$*; el mantenimiento de la electroneutralidad requiere que por cada dos iones $Fe^{-u}$, se forme una vacante. La existencia de estas vacantes se refleja en la fórmula química de esta wüstita estequiométrica como $Fe_{(!\__0}O$, donde x es una pequeña número que tiene un valor menor que la unidad. El grado de no estequiometría (es decir, el valor de x) puede variar modificando la temperatura y la presión parcial de oxígeno. Calcular el valor de x requerido para producir un material $Fe_{(!\ _{v)}}O$ de tipo $p$ y con una conductividad eléctrica de 2500 (Qm?) suponer que la movilidad de los huecos es de 2,0 x $10^{5}$ nr/V-s, la estructura cristalina para el FeO es la del cloruro de sodio (con un arista de la celda unitaria de 0,437 nm), y los estados aceptores están saturados.

# Capítulo 20 Propiedades térmicas

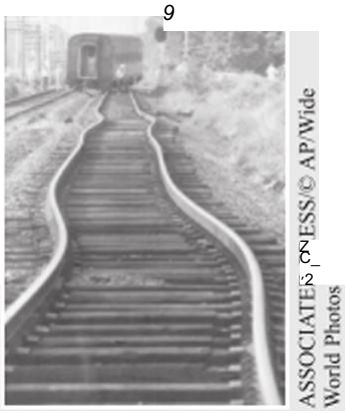



(a)

(b)

(c)

Algunos *termostatos* (dispositivos utilizados para regular la temperatura) se basan en el fenómeno de la *dilatación* térmica: elongación de un material a medida que se calienta. La base de este tipo de termostato es una *lámina* o *tira bimetálica,* formada por dos metales que tienen diferentes coeficientes de dilatación térmica y están unidos longitudinalmente. Una variación de temperatura hace que esta lámina se curve; cuando se calienta, el metal que tiene el coeficiente de dilatación mayor se alarga más y produce la curvatura que se muestra en la Figura (a). En el termostato que se muestra en la figura (b), la tira bimetálica es una bobina o espiral; esta configuración proporciona una tira bimetálica relativamente larga, con más deflexión para un cambio de temperatura dado y una mayor precisión. El metal que tiene el mayor coeficiente de dilatación se encuentra en la parte inferior de la tira, de manera que, cuando se calienta, la espiral tiende a relajarse. Unido al extremo de la espiral hay un *interruptor de mercurio,* formado por un pequeño bulbo de vidrio que contiene varias gotas de mercurio [Figura (£>)]. Este interruptor está montado de forma que, cuando cambia la temperatura, pequeñas desviaciones del extremo de la bobina inclinan el bulbo de una manera o de otra. Así, la masa de mercurio se desplaza de un extremo al otro del bulbo. Cuando la temperatura alcanza el punto de ajuste del termostato, el contacto eléctrico se establece cuando las gotas de mercurio se desplazan a un extremo; el interruptor conecta la calefacción o el aire acondicionado. Cuando se alcanza la temperatura límite, la unidad se apaga porque el bulbo se inclina en la otra dirección, las gotas de mercurio ruedan al otro extremo y se interrumpe el contacto eléctrico.




(d)

La Figura (d) muestra las consecuencias de las inusuales altas temperaturas del 24 de julio de 1978, cerca de Asbury Park, New Jersey: líneas de ferrocarril curvadas como resultado de las tensiones de la dilatación térmica no prevista, lo que causó el descarrilamiento de un vagón de pasajeros (al fondo).

## ¿POR QUÉ ESTUDIAR *Propiedades térmicas de los materiales?*

De los tres tipos primarios de materiales, los cerámicos son los más susceptibles a la fractura frágil por choque térmico, como resultado de las tensiones internas que se establecen dentro de una pieza cerámica por variaciones bruscas de temperatura (normalmente tras un enfriamiento súbito). El choque térmico normalmente es una situación no deseable, y la susceptibilidad de un material cerámico a este fenómeno depende de sus propiedades térmicas y mecánicas (coeficiente de dilatación térmica, conductividad térmica, módulo de elasticidad y resistencia a la fractura). Del conocimiento de las relaciones entre los parámetros de choque térmico y estas propiedades, es posible (1) realizar, en algunos casos, modificaciones apropiadas de las características térmicas o mecánicas con el fin de conseguir un material cerámico térmicamente más resistente a los golpes; y (2) para un material cerámico específico, estimar el rango máximo de variación de temperatura permitido sin que se produzca fractura.

Objetivos de aprendizaje
Después de estudiar este se debería poder hacer lo siguiente:

1. Definir *capacidad calorífica* y *calor específico.*
2. Indicar el mecanismo principal por el cual se asimila la energía térmica en materiales sólidos.
3. Determinar el coeficiente lineal de dilatación térmica, a partir de la variación de longitud asociada a un cambio de temperatura determinado.
4. Explicar brevemente el fenómeno de la dilatación térmica desde una perspectiva atómica, usando un gráfico de energía potencial frente a la separación interatómica.
5. Definir *conductividad térmica.*
6. Indicar los dos mecanismos principales de conducción de calor en sólidos y comparar las magnitudes relativas de estas contribuciones para materiales metálicos, cerámicos y poliméricos.

## 20.1 INTRODUCCIÓN

Se entiende por *propiedad térmica* la respuesta de un material a ser calentado. A medida que un sólido absorbe energía en forma de calor, su temperatura y sus dimensiones aumentan. Si hay un gradiente de temperatura, se puede transportar la energía a las regiones más frías de la muestra hasta que, en última instancia, esta podría fundir. La capacidad calorífica, la dilatación térmica y la conductividad térmica son propiedades muy importantes en la aplicación práctica de los sólidos.

## 20.2 CAPACIDAD CALORÍFICA

capacidad calorífica

Cuando se calienta un material sólido, éste experimenta un aumento de temperatura indicando, con ello, que absorbe energía. La capacidad calorífica es una propiedad que indica la capacidad de un material de absorber calor de su entomo y representa la cantidad de energía necesaria para aumentar la temperatura en una unidad. En términos matemáticos, la capacidad calorífica $C$ se puede expresar como

Definición de *capacidad calorífica* como la relación entre el cambio de energía (ganada o perdida) y el cambio resultante de temperatura

$$\frac{¿Q}{dT} \tag{20.1}$$

donde $dQ$ es la energía necesaria para producir un cambio $dT$ en la temperatura. Generalmente, la capacidad calorífica se expresa por mol de material (p. cj., J/mol K o cal/moLK). A veces se utiliza el calor específico (normalmente representado por c), que

calor específico

indica la capacidad calorífica por unidad de masa y puede tener varias unidades (J/kg-K, cal/g-K).

Existen dos métodos para medir esta propiedad, según cuales sean las condiciones del medio en que se realiza la transferencia de calor. Uno consiste en medir la capacidad calorífica mientras se mantienen la muestra a volumen constante, $C_v$; el otro es en condiciones de presión constante y se representa por $C_{/r}$ La magnitud de $C_{/,}$ es siempre mayor o igual que $C_v$; sin embargo, esta diferencia es muy pequeña para la mayoría de los materiales sólidos a temperatura ambiente o por debajo.

## Capacidad calorífica vibracional

En la mayoría de los sólidos, el modo principal de absorción de energía térmica es mediante un aumento en la energía vibracional de los átomos. En los sólidos, los átomos están vibrando constantemente a frecuencias muy altas y con amplitudes relativamente pequeñas. Las vibraciones no son independientes unas de otras, y las de átomos adyacentes suelen acoplarse gracias al enlace químico. Estas vibraciones están coordinadas de tal manera que se producen ondas viajeras, fenómeno representado en la Figura 20.1. Se puede imaginar que estas ondas son como ondas elásticas o, simplemente, como ondas de sonido que se propagan a través del cristal a la velocidad del sonido. La energía térmica vibracional de un material consiste en una serie de estas ondas elásticas, que tienen un intervalo de distribuciones y frecuencias. Solamente ciertos valores de energía están permitidos (la energía está *cuantizada)* y un cuanto *(quantum)* de energía vibracional se denomina fonón (que es análogo al cuanto de radiación electromagnética, el *fotón).* Ocasionalmente, las propias ondas vibracionales también se denominan/¿wíwes.

fonón

La dispersión térmica de los electrones libres durante la conducción electrónica (Sección 19.7) se debe a estas ondas vibracionales clásticas, que también participan en el transporte de energía durante la conducción térmica (Sección 20.4).

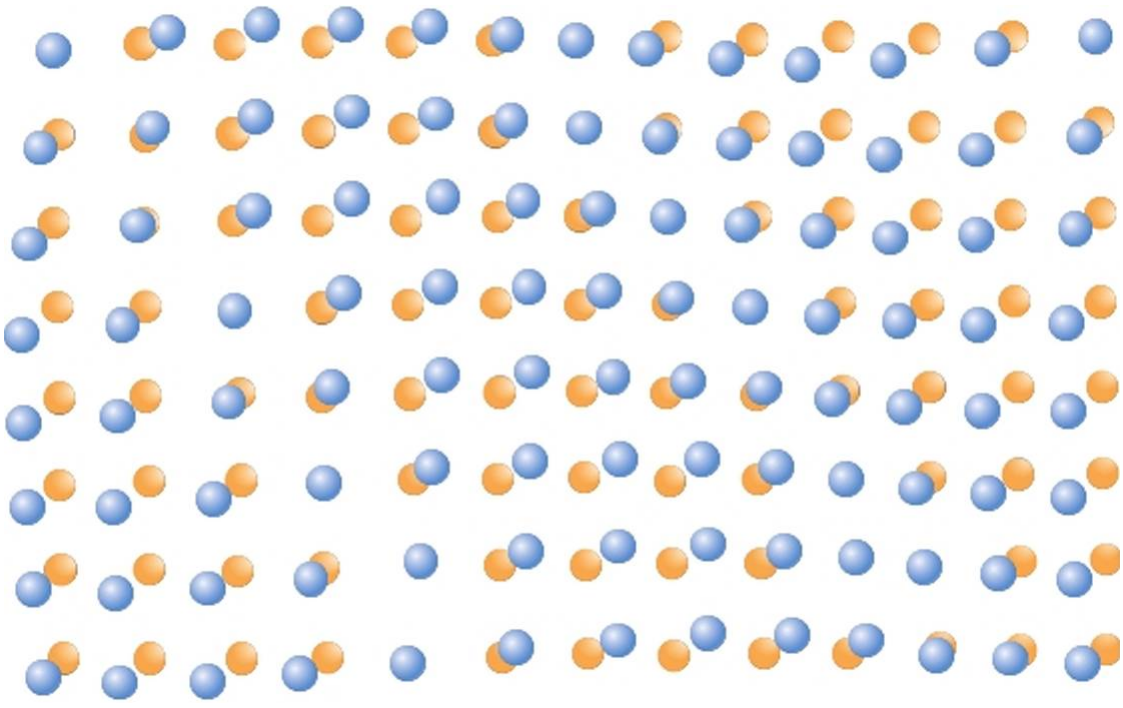



Figura 20.1 Representación esquemática de las ondas generadas en una red cristalina por vibraciones atómicas. (Adaptación de "The Thermal Propcrties of Materials" por .1. Ziman. Copyright © 1967 por Scientific American, Inc. Derechos reservados).

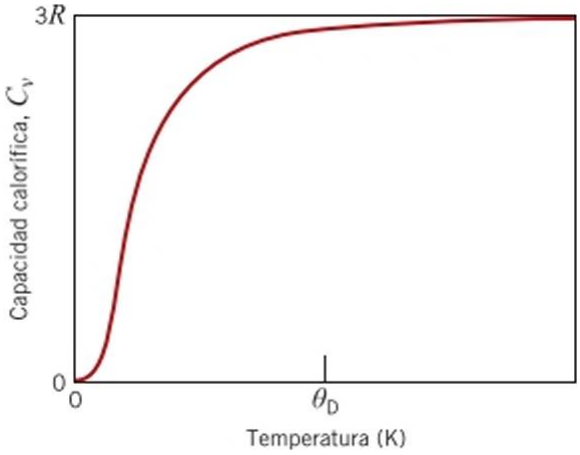



Figura 20.2 Relación de la capacidad calorífica con la temperatura, a volumen constante; es la temperatura de Debye.

## Dependencia de la capacidad calorífica respecto de la temperatura

La variación con la temperatura de la contribución vibracional a la capacidad calorífica a volumen constante, para muchos sólidos cristalinos simples, se muestra en la Figura 20.2. La $C_v$ es cero a 0 K. pero aumenta rápidamente con la temperatura; esto corresponde a un aumento de la capacidad de las vibraciones de la red para mejorar su energía media con el aumento de la temperatura. A temperaturas bajas la relación entre $C_p$ y la temperatura absoluta $T$ es:

Dependencia de la capacidad calorífica con la temperatura (a volumen constante) para temperaturas próximas aO K

$$C, = AT^3 \tag{20.2}$$

donde $A$ es una constante independiente de la temperatura. Por encima de la denominada *temperatura de Debye* $0_D$, $C\backslash$. se estabiliza haciéndose prácticamente independiente de la temperatura y alcanza un valor aproximadamente igual a 37?, siendo $R$ la constante de los gases. Por consiguiente, aun cuando la energía total del material aumenta con la temperatura, la cantidad necesaria para aumentar un grado la temperatura permanece constante. Para muchos materiales sólidos el valor de es inferior a la temperatura ambiente, siendo 25 J/mol K (6 cal/mol K.) una aproximación razonable para $C_v$ a temperatura ambiente.[1] En la Tabla 20.1 se dan calores específicos experimentales para diversos materiales. Los valores de $c_p$ para diversos materiales, se han tabulado en la tabla B.8 del Apéndice B.

## Otras contribuciones a la capacidad calorífica

Existen otros mecanismos de absorción de energía que se pueden añadir a la capacidad calorífica total de un sólido. En la mayoría de los casos, sin embargo, éstos son de menor importancia con respecto a la magnitud de la contribución vibracional. Existe una contribución electrónica en la que los electrones absorben energía mediante el aumento de su energía cinética. Sin embargo, esto es posible sólo para electrones libres (que se han excitado y han pasado, por encima de la energía de Fermi, de estados llenos a estados vacíos, Sección 19.6). En los metales, sólo los electrones en estados cercanos a la energía de Fermi son capaces de tales transiciones y éstas representan sólo una fracción muy pequeña del número total. Una menor proporción de electrones experimenta excitaciones en materiales aislantes y semiconductores. Por tanto, esta contribución electrónica es típicamente insignificante, excepto a temperaturas cercanas a 0 K.

[1]Para *elementos metálicos sólidos,* $C_v \sim 25$ J/mol K; sin embargo, no es el caso para todos los sólidos. Por ejemplo, el valor de $C_v$ para un material cerámico a una temperatura mayor que su es aproximadamente de 25 julios por mol de iones. Por ejemplo, la capacidad calorífica "molar" de ALO, es aproximadamente (5) (25 J/molK.) = 125 J/mol K, dado que hay cinco iones (dos iones Al' y tres iones $O^2$ ) por cada unidad de fórmula (ALO,).

Tabla 20.1 Propiedades térmicas para diversos materiales

| Material | (J/kgK)‘′ | «/ \|(″C) [1] X 10 [6]I | A (W/m-K)* | *L* \|Q W/(K)[2] x 10[8]- |
|---|---|---|---|---|
| | | *Metales* | | |
| Aluminio | 900 | 23,6 | 247 | 2,20 |
| Cobre | 386 | 17,0 | 398 | 2,25 |
| Oro | 128 | 14,2 | 315 | 2,50 |
| Hierro | 448 | 11,8 | 80 | 2,71 |
| Níquel | 443 | 13,3 | 90 | 2,08 |
| Platel | 235 | 19,7 | 428 | 2,13 |
| Tungsteno | 138 | 4,5 | 178 | 3,20 |
| Acero 1025 | 486 | 12,0 | 51,9 | — |
| Acero inoxidable 316 | 502 | 16,0 | 15,9 | — |
| Latón (70Cu-30Zn) | 375 | 20,0 | 120 | — |
| Kovar (54Fe-29Ni-17Co) | 460 | 5,1 | 17 | 2,80 |
| Invar (64Fe-36Ni) | 500 | 1,6 | 10 | 2,75 |
| Súper Invar (63Fe-32Ni5-CO) | 500 | 0,72 | 10 | 2,68 |
| | | *Cerámicos* | | |
| Alúmina ($A1_2O_3$) | 775 | 7,6 | 39 | — |
| Magnesia (MgO) | 940 | 13,5[e] | 37,7 | — |
| Espinela (MgALO.!) | 790 | 7,6c | 15,0′′ | — |
| Sílice fundida ($SiO_2$) | 740 | 0,4 | 1,4 | — |
| Vidrio de sosa-cal | 840 | 9,0 | 1,7 | — |
| Vidrio de borosilicato (Pyrex) | 850 | 3,3 | 1,4 | — |
| | | *Polímeros* | | |
| Polietileno de alta densidad (HDPE) | 1850 | 106-198 | 0,46-0,50 | — |
| Polipropileno (PP) | 1925 | 145-180 | 0,12 | — |
| Poliestireno (PS) | 1170 | 90-150 | 0,13 | — |
| Politetrafluoroetileno (PTFE, Teflon) | 1050 | 126-216 | 0,25 | — |
| El fenol-formaldehído, resina fenólica | 1590-1760 | 122 | 0,15 | — |
| Nylon 6,6 | 1670 | 144 | 0,24 | — |
| Poliisopreno | — | 220 | 0,14 | — |

″Para convertir a cal/g-K, multiplicar por 2,39 x 10 [4].
'›Para convertir a cal/s cm-K, multiplicar por 2,39 x 10 [3].
‘Valor medido a 100 °C.
‘[7]Valor medio considerado en el intervalo de temperatura de 0 °C a 1000 °C.

Además, en algunos materiales ocurren otros procesos de absorción de energía a temperaturas específicas, por ejemplo, la alcatorización de los espines en un material fcrromagnético a medida que se calienta hasta su temperatura de Curie. En la curva de la capacidad calorífica frente a la temperatura aparece un gran pico a la temperatura de esta transformación.

## 20.3 DILATACIÓN TÉRMICA

La mayoría de los materiales sólidos se dilatan cuando se calientan y se contraen cuando se enfrían. En un material sólido, el cambio de longitud en función de la temperatura se puede expresar de la siguiente manera:

Para la dilatación térmica, dependencia del cambio de la fracción longitudinal respecto del coeficiente lineal de dilatación térmica y del cambio de temperatura

$$\frac{\Delta l}{l_o} = \alpha_l (T - T_o) \tag{20.3a}$$

o bien,

$$\frac{\Delta l}{l_o} = \alpha_l \Delta T \tag{20.3b}$$

donde $l_0$ y $l$ representan las longitudes inicial y final, respectivamente, al variar la temperatura desde $T_o$ a $T$). El parámetro *a! se* denomina coeficiente lineal de dilatación térmica y es una propiedad que indica el grado de dilatación de un material cuando se calienta, con unidades del recíproco de la temperatura [(°C) $^{1}$]. Desde luego, el calentamiento o el enfriamiento afectan a todas las dimensiones del cuerpo, lo que produce un cambio de volumen que se puede calcular a partir de:

coeficiente lineal de dilatación térmica

Para la dilatación térmica, dependencia del cambio de la fracción volumétrica respecto al del coeficiente de volumen de la dilatación termina y de la variación de temperatura

$$\frac{\Delta V}{V_o} = \alpha_v \Delta T \tag{20.4}$$

donde AK y son el cambio de volumen y el volumen inicial, respectivamente, y «$_v$ simboliza el coeficiente de volumen de la dilatación térmica. En muchos materiales el valor de $a_v$ es anisotropico; es decir, depende de la dirección cristalográfica a lo largo de la cual se mide. En los materiales que presentan dilatación térmica isotropica, $a_v$ es, aproximadamente, igual a 3a;.

Desde el punto de vista atómico, la dilatación térmica se refleja en un aumento en la distancia media de separación entre átomos. Este fenómeno se entiende mejor consultando la curva de energía total frente a la separación interatómica para un material sólido que fue introducida previamente (Figura 2.106) y que se reproduce en la Figura 20.3«. La curva

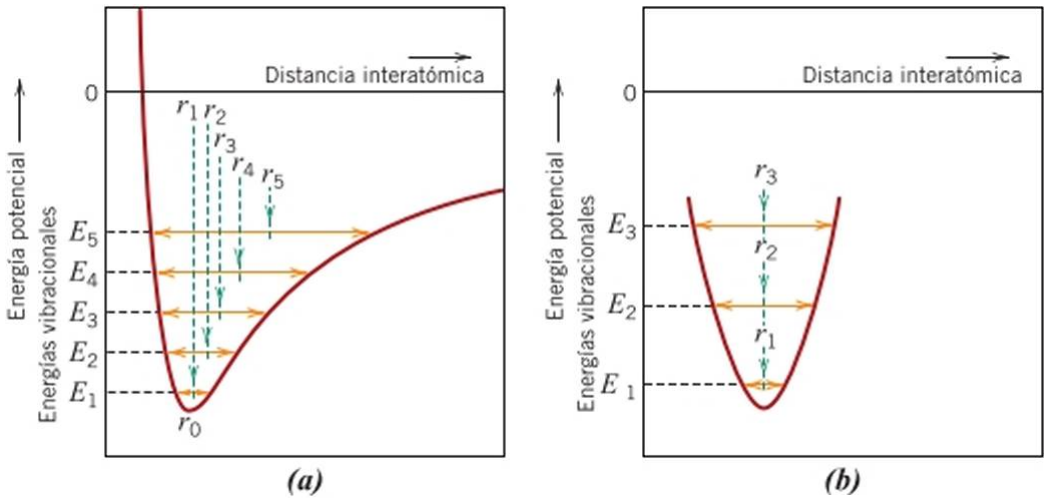



Figura 20.3 («) Gráfico de energía potencial frente a distancia interatómica que demuestra el aumento de la separación interatómica con el aumento de la temperatura. Con el calor, las separaciones interatómicas aumentan de $r_0$ a r! a $r_2$, y así sucesivamente. (6) Para una curva simétrica de energía potencial frente a distancia interatómica, no hay incremento en la separación interatómica con el aumento de temperatura (r! = $r_2$ = $r_3$). (Adaptación de R. M. Rose, L. A. Shepard y J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials,* voi. 4, *Electronic Properties*. Copyright © 1966 por John Wiley & Sons, New York. Reimpresión autorizada por John Wiley & Sons, Ine.).

tiene forma de un pozo de energía potencial y la distancia interatòmica de equilibrio a O K, $r_0$, corresponde a un mínimo del pozo. Calentando sucesivamente a temperaturas más altas (T!, $T_2$, $T_3$, etc.) aumenta la energía vibracional desde Ej hasta $E_2$, $E_3$, y así sucesivamente. La amplitud media de la energía vibracional de un átomo corresponde a la anchura del pozo a cada temperatura y el espaciado interatómico se representa por la posición media, que aumenta con la temperatura desde $r_0$ a r! a $r_2$ y así sucesivamente.

La dilatación térmica realmente se debe a la asimetría de la cuna de este pozo de energía potencial, más que al aumento de las amplitudes de vibración con la temperatura. Si la cun a de energía potencial fuera simétrica (Figura 20.3/?) no existiría un cambio neto en la separación interatómica y, en consecuencia, no habría dilatación térmica.

Para cada clase de material (metales, cerámicos y polímeros), cuanto mayor es la energía del enlace interatómico, más profundo y estrecho es el pozo de energía potencial. Por consiguiente, el aumento en la separación interatómica debido a un determinado incremento de la temperatura será menor y tendrá un valor », menor. La Tabla 20.1 indica los coeficientes lineales de dilatación de varios materiales. Con respecto a la dependencia de la temperatura, la magnitud del coeficiente de dilatación aumenta al aumentar la temperatura, y este aumento es especialmente notable alrededor de 0 K. Los valores dados en la Tabla 20.1 se refieren a temperatura ambiente, a menos que se indique lo contrario. Una lista completa de coeficientes de dilatación térmica se puede consultar en la Tabla B.6 del Apéndice B.

## Metales

Como se muestra en la Tabla 20.1, los coeficientes lineales de dilatación térmica de los metales están comprendidos entre 5 x $10^{6}$ y 25 x $10^{6}$ (°C) '. Estos valores son intermedios entre los de cerámicos y polímeros. En algunas aplicaciones es necesario un alto grado de estabilidad dimensional con respecto a las fluctuaciones de temperatura.

## Cerámicos

En muchos materiales cerámicos los enlaces son relativamente fuertes, como se refleja en los coeficientes de dilatación relativamente bajos. Los valores se encuentran típicamente en el intervalo de 0,5 * $10^{6}$ a 1,5 x $10^{6}$ $(^{0}C)^{1-}$. En los casos de cerámicos no cristalinos y también en aquellos con estructura cristalina cúbica, *a!* es isotrópico. En caso contrario es anisotrópico, e incluso algunos cerámicos pueden contraerse en una determinada dirección al ser calentados, mientras ocurre lo contrario en otras direcciones. La sílice vitrea (vidrio de $SiO_2$ de alta pureza) tiene un coeficiente de dilatación pequeño, de 0,5 x $10^{6}$ (°C) '. Esto se explica debido a una densidad de empaquetamiento pequeña de manera que el cambio en la distancia interatómica produce un pequeño cambio dimensional macroscópico.

Los materiales cerámicos sometidos a cambios de temperatura deben tener coeficientes de dilatación térmica relativamente bajos y, además, deben ser isotrópicos. En caso contrario, estos materiales frágiles pueden experimentar fractura como consecuencia de choque térmico los cambios dimensionales no uniformes, lo cual se denomina choque térmico, tal como se trata más adelante.

## Polímeros

Algunos materiales poliméricos experimentan dilataciones térmicas muy elevadas al calentarse, tal como es de esperar por los altos coeficientes de dilatación que van desde aproximadamente 50 x $10^{6}$ hasta 300 x $10^{6}$ $(°C)^{-I}$. Los valores más altos de *a!* se encuentran en los polímeros lineales y ramificados debido a que los enlaces intermoleculares son débiles y el cntrccruzamicnto es mínimo. Al aumentar el cntrccruzamicnto, la magnitud del coeficiente de dilatación disminuye; los coeficientes menores se encuentran en los polímeros termoestables reticulados, como el fenol-formaldehído (baquelita), donde el enlace es casi completamente covalente.

## CONTENIDOS INNOVADORES

### *Invar y otras aleaciones de baja dilatación*

En 1896, Charles-Edouard Guillaume de Francia hizo un importante c interesante descubrimiento que le valió el Premio Nobel de física en 1920: una aleación de hierro y níquel con un coeficiente de dilatación térmica muy bajo (próximo a cero) entre la temperatura ambiente y aproximadamente 230 °C. Este material se convirtió en el precursor de una familia de aleaciones de "baja dilatación" (también denominadas "de dilatación controlada"). Con una composición de 64% Fe-36% Ni, en peso, recibió el nombre comercial de Invar porque la longitud de una muestra de este material es prácticamente invariable con las variaciones de temperatura. Su coeficiente de dilatación térmica cerca de la temperatura ambiente es de 1,6 x 10 $^{6}$ (°C) '.

Se podría suponer que esta dilatación prácticamente nula se puede explicar por la simetría de la curva de energía potencial frente a la distancia interatómica (Figura 19.3/>), pero no es así, ya que, más bien, este comportamiento se refiere a características magnéticas del Invar: tanto el hierro como el níquel son materiales ferromagnéticos (Sección 21.4). Un material ferromagnètico puede formar un imán fuerte y permanente tras el calentamiento, pero esta propiedad desaparece a una temperatura específica, denominada *temperatura de Curie,* que varia de un material ferromagnètico a otro (Sección 21.6). A medida que una muestra de Invar se calienta, su tendencia a expandirse es contrarrestada por un fenómeno de contracción que se asocia con sus propiedades ferromagnéticas (que se denomina *magnetoestricciόri).* Por encima de su temperatura de Curie (aproximadamente 230 °C), el Invar se expande de una manera normal y su coeficiente de dilatación térmica toma un valor mucho mayor.

El tratamiento térmico y el procesado del Invar también afectan a sus características de dilatación térmica. El valor más bajo de $a_{ί}$ es para las muestras que, después de ser templadas desde temperaturas elevadas (cerca de 800 °C), se trabajan en frío. Un tratamiento de recocido conduce a un aumento de $a_{t}$.

Se han desarrollado otras aleaciones de baja dilatación. Una de ellas es la llamada Súper Invar porque su coeficiente de dilatación térmica [0,72 x 10 $^{6}$ (°C) '] es menor que el valor correspondiente al Invar. Sin embargo, el intervalo de temperaturas en el que sus características de baja dilatación persisten es relativamente estrecho. En términos de composición, en una aleación Súper Invar se sustituye una parte del níquel por cobalto, que es otro metal ferromagnètico, quedando una composición de 63% Fe, 32% Ni y 5% Co en peso.

Otro ejemplo de aleación, con el nombre comercial de Kovar, se ha diseñado para que tenga características de dilatación cercanas a las del vidrio de borosilicato (Pyrex); así, cuando este material metálico está unido al Pyrex y se somete a variaciones de temperatura, se evitan tensiones térmicas y posibles fracturas de la unión. La composición de Kovar es de 54% Fe, 29% Ni y 17% Co en peso.

Estas aleaciones de baja dilatación se utilizan en aplicaciones que requieren estabilidad dimensional con fluctuaciones de la temperatura, entre las cuales se considera:

- Compensación de péndulos y volantes reguladores en relojes mecánicos.
- Elaboración de componentes estructurales de medición óptica y sistemas láser que requieren estabilidades dimensionales del orden de una longitud de onda de la luz.
- Obtención de láminas bimetálicas utilizadas para accionar microintcrruptores en sistemas de calefacción de agua.
- Fabricación de máscaras de sombra en tubos de rayos catódicos en pantallas de televisión o de visualización (con materiales de baja dilatación se consigue mayor contraste, un brillo mejorado y más definición).
- Producción de tanques y tuberías para almacenamiento de gas natural licuado.

Cortesía de Montres Breguet SA Switzerland

En este reloj de pulsera se puede ver su *mecanismo de precisión* (mecanismo que mide el paso del tiempo) en el que hay dos componentes importantes, que son el volante regulador (o rueda de balance) y el *resorte de espiral* (bobina en el centro del volante). El tiempo se divide en incrementos iguales mediante el volante regulador circular, ya que oscila hacia adelante y hacia atrás sobre su eje de rotación. La frecuencia de las oscilaciones del volante se controla y se mantiene constante con el resorte de espiral.

La precisión de un reloj se ve influenciada por las variaciones de temperatura. Asi, por ejemplo, un aumento de temperatura produce un ligero aumento en el diámetro del volante, lo que provoca que la rueda oscile más lentamente y el reloj se atrase. Las imprecisiones pueden reducirse utilizando una aleación de baja dilatación, como el Invar, para el volante. Sin embargo, la mayoría de los relojes de alta precisión actualmente utilizan una aleación de bcrilio-cobrc-hierro de baja dilatación con el nombre comercial de *Glucydur,* cuyas características antimagnéticas son superiores a las de Invar.

*Autoevaluación 20.1* (a) Explicar por qué el anillo de la tapa de latón de un frasco de conservas de vidrio se afloja cuando se calienta.

(b) Suponer que este anillo está fabricado con tungsteno en lugar de latón. ¿Cuál será el efecto del calentamiento de la tapa y del frasco? ¿Por qué?

(Respuesta en www.reverte.com, microsites"callister2e).

## 20.4 CONDUCTIVIDAD TÉRMICA

La *conducción térmica* es el fenómeno por el cual el calor se transporta desde las regiones de alta temperatura a las regiones de baja temperatura de una sustancia. La propiedad que caracteriza la capacidad de un material para transferir calor es la conductividad térmica y se define por medio de la expresión:

conductividad térmica

En estado estacionario, el flujo de calor depende de la conductividad térmica y del gradiente de la temperatura

$$, \frac{dT}{} \tag{20.5}$$

donde $q$ representa el *flujo de calor,* es decir, el calor que atraviesa la unidad de área (perpendicular a la dirección del flujo de calor) por unidad de tiempo, $k$ es la conductividad térmica y *dTldx* es el *gradiente de temperatura* a través del medio conductor.

Las unidades de $q$ y de $k$ son W/m y W/m-K, respectivamente. La Ecuación 20.5 es válida sólo en el caso del flujo de calor estacionario, es decir, para situaciones en las que el flujo de calor no varía con el tiempo. Además, el signo menos en la expresión indica que la dirección del flujo de calor va en sentido contrario al gradiente de temperatura: de caliente a frío.

La Ecuación 20.5 es formalmente similar a la primera ley de Fick (Ecuación 7.2) para el caso de la difusión atómica en estado estacionario. Comparando las expresiones, $k$ es análogo al coeficiente de difusión $D$ *y* el gradiente de temperatura desempeña el papel del gradiente de concentración, *dC/dx.*

### Mecanismos de conducción de calor

En los materiales sólidos el calor se transporta por vibraciones de la red (fonones) y por electrones libres. Cada uno de estos mecanismos está asociado a una conductividad térmica y la conductividad total es la suma de estas dos contribuciones, es decir,

$$k = k, + k_e \tag{20.6}$$

donde $k_i$ y $k_e$ representan, respectivamente, las conductividades vibracional de red y térmica electrónica; normalmente predomina uno de los dos mecanismos. La energía térmica asociada con los fonones u ondas vibracionalcs de red se transporta en la dirección de su movimiento y, así, la contribución $k_i$ resulta de un movimiento neto de fonones desde las regiones de temperaturas altas a las regiones de temperaturas bajas de un cuerpo en el que existe un gradiente de temperaturas.

Los electrones libres o de conducción participan en la conducción térmica electrónica, ya que ganan energía cinética en una región caliente de la probeta y migran a las regiones más frías, donde parte de esta energía cinética es transferida a los propios átomos (como energía vibracional) como consecuencia de las colisiones con fonones u otras imperfecciones en el cristal. La contribución relativa de $k_e$ a la conductividad térmica total aumenta con el aumento en la concentración de electrones libres, puesto que más electrones están disponibles para participar en este proceso de transferencia.

### Metales

En metales de alta pureza, el mecanismo de transporte por electrones es mucho más eficiente que la contribución de fonones, debido a que los electrones no son tan fácilmente dispersados como los fonones y tienen velocidades más altas. Además, los metales son muy buenos conductores del calor debido a que existe un número elevado de electrones libres que participan en la conducción térmica. En la Tabla 20.1 se dan las conductividades

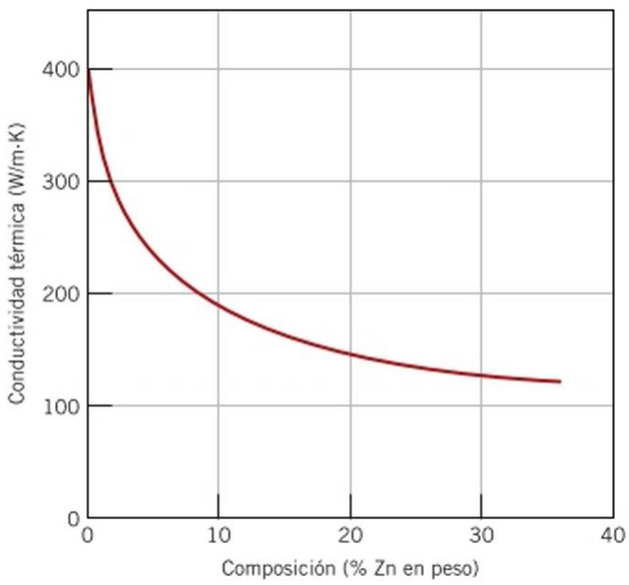



Figura 20.4 Conductividad térmica frente a composición para aleaciones de cobre-zinc. [Adaptación de *Metals Handbook: Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Pure Metals.* Vol. 2, 9*‘ edición, H. Baker (Jefe de Redacción), 1979. Reproducción autorizada por ASM International, Materiales Park, OH].

térmicas de diversas aleaciones metálicas de uso común, con valores comprendidos generalmente entre 20 y 400 W/m-K.

Dado que los electrones libres son responsables de la conducción eléctrica y térmica en los metales puros, los tratamientos teóricos sugieren que las dos conductividades deben estar relacionadas mediante la *ley de Wiedemann-Franz,* según

Ley de Wiedemann-Franz, según la cual, para metales, la relación entre la conductividad térmica y el producto de la conductividad eléctrica y la temperatura debe ser una constante

$$£ = -L_{o\,T} \tag{20.7}$$

donde *o* es la conductividad eléctrica, *T* es la temperatura absoluta *y L* es una constante. El valor teórico de £, 2,44 x 10 $^{s}$ QW/(K)$^{?}$, si el calor es transportado completamente por electrones libres, debería ser independiente de la temperatura y el mismo para todos los metales. En la Tabla 20.1 se incluyen los valores experimentales de *L* para las aleaciones metálicas seleccionadas y se puede apreciar que el acuerdo entre éstos y los valores teóricos es muy razonable (en un factor de 2).

La aleación de metales con impurezas conduce a una reducción en la conductividad térmica, por la misma razón que disminuye también la conductividad eléctrica (Sección 19.8). Los átomos de impurezas, especialmente si están en solución sólida, actúan como centros de dispersión, disminuyendo la eficiencia del movimiento de los electrones. Un gráfico de la conductividad térmica frente a la composición para aleaciones cobre-zinc (Figura 20.4) muestra este efecto. También el acero inoxidable, que está fuertemente aleado, presenta una resistencia relativa al transporte del calor.

***Autoevaluación 20.2*** La conductividad térmica de un acero al carbono es mayor que la del acero inoxidable. ¿Por qué? *Sugerencia‘.* Consultar la Sección 13.2.

(Respuesta en www.rcverte.com micrositcs/callistei2-e).

## Cerámicos

Los materiales no metálicos son aislantes térmicos dado que no contienen electrones libres. Así, los fonones son los responsables primarios de la conducción térmica y $k_e$ es mucho menor que $k_j$. De nuevo, los fonones no son tan efectivos como los electrones libres en el transporte de energía calorífica, como resultado de que su dispersión por imperfecciones de la red es muy eficiente.

En la Tabla 20.1 se dan valores de conductividad térmica de diversos materiales cerámicos, que, a temperatura ambiente, van desde 2 hasta 50 W/mK. El vidrio y los cerámicos amorfos tienen conductividades menores que los cerámicos cristalinos puesto que la dispersión de fonones es mucho más efectiva cuanto más desordenada e irregular sea la estructura atómica.

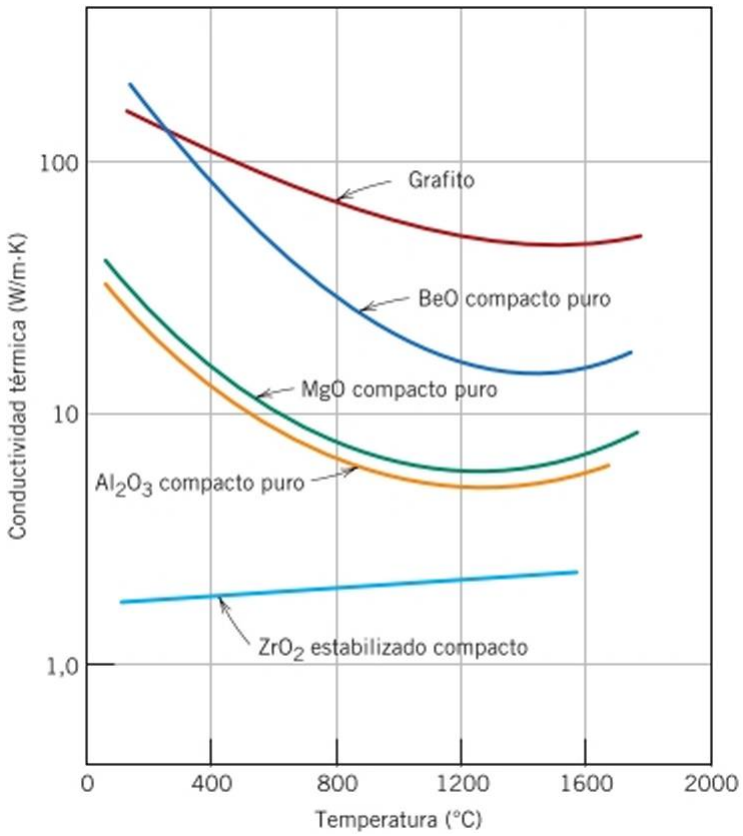



Figura 20.5 Relación entre conductividad térmica y temperatura para diversos materiales cerámicos. (Adaptación de W. D. Kingcry, H. K. Bowen y D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics,* 2ª edición. Copyright © 1976 por John Wiley & Sons, New York. Reproducción autorizada por John Wiley & Sons, Inc.).

La dispersión por las vibraciones de la red se hace más pronunciada al aumentar la temperatura; por tanto la conductividad térmica de la mayoría de los materiales cerámicos normalmente disminuye cuando aumenta la temperatura, por lo menos a temperaturas relativamente bajas (Figura 20.5). Tal como se indican en la Figura 20.5, la conductividad empieza a aumentar a temperaturas más altas, debido a la transferencia de calor por radiación. Así, cantidades significativas de radiación infrarroja pueden ser transportadas a través de un material cerámico transparente. La eficiencia de este proceso aumenta con la temperatura.

La porosidad de los materiales cerámicos tiene una drástica influencia sobre la conductividad térmica, ya que el aumento de la fracción de volumen de poros provoca una disminución de la conductividad térmica. De hecho, muchos cerámicos que se utilizan como aislantes térmicos son porosos. La transferencia de calor a través de los poros normalmente es lenta e ineficiente. Los poros internos generalmente contienen aire, que tiene una conductividad térmica extremadamente baja, de 0,002 W/mK aproximadamente. Además, la convección gaseosa dentro de los poros es también comparativamente ineficiente.

***Autoevaluación 20.3*** La conductividad térmica de una muestra de un material cerámico monocristalino es ligeramente mayor que la de una muestra policristalina del mismo material. ¿Por qué?

(Respuesta en www.reverte.com/inicrosites callister2e).

## Polímeros

Tal como se indica en la Tabla 20.1, las conductividades térmicas de la mayoría de los polímeros son del orden de 0,3 W/m K. En estos materiales la transferencia de calor se realiza por vibración, traslación y rotación de moléculas. La magnitud de las conductividades térmicas depende del grado de cristalinidad, de modo que un polímero con un alto grado de cristalinidad y una estructura ordenada tiene una conductividad mayor que el material amorfo equivalente. Esto se debe a la vibración coordinada más efectiva de las cadenas de moléculas en el estado cristalino.

Los polímeros se suelen utilizar como aislantes térmicos debido a que sus conductividades térmicas son bajas. De la misma manera que los cerámicos, sus propiedades aislantes se mejoran mediante la introducción de pequeños poros, que habitualmente se generan por cspumación (Sección 15.18). La espuma de policstircno (policstircno expandido) se utiliza normalmente para fabricar vasos y recipientes aislantes.

***Autoevaluación 20.4*** Entre un polietileno lineal ($A/_w$ = 450000 g/mol) y un polictilcno ligeramente ramificado (A/650000 = ″ g/mol), ¿cuál tiene mayor conductividad térmica? ¿Por qué? *Sugerencia:* Consultar la Sección 4.13.

***Autoevaluación 20.5*** Explicar por qué, en un día frío, el tirador metálico de la puerta de un automóvil se percibe como más frío al tacto que un volante de plástico, a pesar de que ambos están a la misma temperatura.

(Respuestas en www.reverte.com microsites callistcr2e).

## 20.5 TENSIONES TÉRMICAS

tensión térmica

Las tensiones térmicas son esfuerzos inducidos en un cuerpo como resultado de variaciones en la temperatura. El conocimiento del origen y naturaleza de las tensiones térmicas es importante debido a que estas tensiones pueden conducir a la rotura, o bien a una deformación plástica no deseada, de un componente.

### Tensiones resultantes de la restricción de la dilatación y la contracción térmicas

Para este análisis se considera un sólido homogéneo e isótropo en forma de barra que se calienta o enfría uniformemente, sin existencia de gradientes de temperatura. Para la dilatación o contracción libres, la barra no presentará tensiones térmicas. Sin embargo, si el movimiento axial de la barra está restringido por soportes rígidos en sus extremos, aparecen tensiones térmicas. La magnitud de la tensión rr resultante de una variación de temperatura, de $T_o$ a $T_f$, es

Dependencia de la tensión térmica con respecto al módulo clástico, al coeficiente lineal de dilatación térmica y a la variación de temperatura

$$<r = Eai(TQ - T_f) = Ea!kT \tag{20.8}$$

donde $E$ es el módulo de elasticidad y «$_z$es el coeficiente lineal de dilatación térmica. Al calentar (7}> $T¿$) la tensión térmica es de compresión ($a$ < 0), puesto que la dilatación ha sido restringida. Naturalmente, si la barra se enfría (7}> $T_o$), se produce tracción (<?> 0). El esfuerzo (tensión) de la Ecuación 20.8 es el mismo que se requiere para comprimir (o estirar) clásticamente la barra respecto a su longitud original, después que se dilate (o contraiga) por una variación de temperatura $T_o$ - 7}.

## PROBLEMA RESUELTO 20.1

### Tensión térmica por calentamiento

Se utiliza una barra de latón en una aplicación que requiere que sus extremos se mantengan rígidos. Si la barra está libre de tensiones a temperatura ambiente (20 °C), ¿cuál es la máxima temperatura a la que se puede calentar sin exceder de una tensión de compresión de 172 MPa? Suponer un módulo de elasticidad de $10^5$ MPa para el latón.

***Solución***

Este problema se resuelve utilizando la Ecuación 20.8, considerando la tensión de 172 MPa como negativa y utilizando el coeficiente lineal de dilatación de la Tabla 20.1, 20 x $10^{6}$ (°C)$^{-'}$.

Despejando la temperatura final se tiene que

$$= {}^{?}0C\text{----------}\frac{172\text{-}\ MPa}{(100\ x\ 10^{3}MPa)[20\ x\ 10^{6}\text{-}(°C)\text{-}‘]}$$

$$= 20\ °C + 86\ °C = 106\ °C$$

## Tensiones resultantes de gradientes de temperatura

Cuando se calienta o se enfría un cuerpo, la distribución interna de temperaturas depende de su tamaño y forma, de la conductividad térmica del material y de la velocidad de variación de la temperatura. Como resultado de los gradientes de temperatura en el interior del cuerpo, generalmente debidos a calentamientos o enfriamientos en los que la temperatura externa varía más rápidamente que la interna, se producen tensiones térmicas. Las variaciones dimensionales diferenciales restringen la libre dilatación o contracción de los elementos de volúmenes adyacentes dentro del componente. Por ejemplo, tras un calentamiento, el exterior de la pieza está más caliente y, por tanto, se dilata más que las regiones del interior. Por consiguiente, se inducen esfuerzos superficiales de compresión, que se equilibran con los esfuerzos internos de tracción. El sentido de los esfuerzos interior-exterior se invierte durante el enfriamiento rápido, de manera que la superficie queda sometida a tensiones de tracción.

## Choque térmico de materiales frágiles

En los metales y polímeros dúctiles, las tensiones térmicas se pueden aliviar mediante deformación plástica. Sin embargo, la falta de ductilidad de muchos cerámicos aumenta la posibilidad de fractura frágil debido a estas tensiones. El enfriamiento rápido de un cuerpo frágil es más probable que provoque mayor choque térmico que en el caso del calentamiento, ya que las tensiones superficiales inducidas son de tracción. La formación y propagación de grietas a partir de defectos superficiales son más probables cuando se impone una tracción (Sección 14.6).

La capacidad de un material de resistir este tipo de rotura se denomina *resistencia al choque térmico.* Para un componente cerámico que se enfría rápidamente, la resistencia al choque térmico depende no sólo de la magnitud del cambio de temperatura, sino también de las propiedades térmicas y mecánicas del material. La resistencia al choque térmico es mayor para cerámicos que tienen altas resistencias a rotura oy y altas conductividades térmicas, así como módulos de elasticidad relativamente bajos y bajos coeficientes de dilatación térmica. La resistencia de muchos materiales a este tipo de roturas puede expresarse mediante un parámetro de resistencia al choque térmico o *TSR (Thermal Shock Resistance):*

Definición de resistencia al choque térmico

$$\sim g_{a_i} \tag{20.9}$$

El choque térmico se puede evitar modificando las condiciones externas, de manera que las velocidades de enfriamiento o calentamiento se reduzcan para que los gradientes de temperaturas a lo largo del cuerpo sean mínimos. Las modificaciones de las características térmicas y/o mecánicas que aparecen en la Ecuación 20.9 también pueden aumentar la resistencia al choque térmico de un material. De estos parámetros, el coeficiente de dilatación térmica es probablemente el que puede ser modificado y controlado más fácilmente. Por ejemplo, los vidrios de sosa-cal, que tienen un $a_i$ aproximadamente igual a 9 x 10 $^{6}$ (°C) *, son particularmente susceptibles al choque térmico y es habitual haberlo comprobado al utilizarlos con un horno doméstico. Si se reducen los contenidos de CaO y $Na_2O$ y se añade, al mismo tiempo, $B_2O_3$ en cantidades suficientes como para formar vidrios de borosilicato (o Pyrex), el coeficiente de dilatación se reduce a alrededor de

3 x 10 $^{6}$ (°C) '. El material resultante es muy adecuado para soportar ciclos de calentamiento y enfriamiento en hornos de cocina.[2] La introducción de grandes poros o de una segunda fase dúctil, puede aumentar la resistencia al choque térmico y, además, puede impedir la propagación de fisuras inducidas por tensiones térmicas.

A menudo es necesario eliminar las tensiones térmicas en materiales cerámicos para aumentar su resistencia a tracción y sus características ópticas. Con vidrios, esto se puede conseguir mediante un tratamiento térmico de recocido, como se comenta en la Sección 17.

## RESUMEN

**Capacidad calorífica**

- La capacidad calorífica representa la cantidad de calor necesaria para aumentar un grado la temperatura de un mol de una sustancia; cuando se basa en la unidad de masa se llama *calor especifico.*
- La mayor parte de la energía asimilada por muchos materiales sólidos está asociada con el aumento de la energía vibracional de los átomos.
- Solamente están permitidos determinados valores de energía (se dice que la energía está cuantizada) y un cuanto de energía vibracional se denominaybrzów.
- En muchos materiales sólidos y a temperaturas próximas a 0 K, la capacidad calori fica a volumen constante varía con la temperatura absoluta al cubo (Ecuación 20.2)
- Por encima de la temperatura de Debye, el coeficiente $C_v$. es independiente de la temperatura y vale aproximadamente *3R.*

**Dilatación térmica**

- Los materiales sólidos se dilatan por calentamiento y se contraen por enfriamiento. El cambio relativo de longitud es proporcional a la temperatura, siendo la constante de proporcionalidad el coeficiente de dilatación (Ecuación 20.3).
- La dilatación térmica se refleja en un aumento de la separación interatómica, consecuencia de la naturaleza asimétrica de la curva de energía potencial en función de la separación atómica (Figura 20.3«). Cuanto mayor es la energía de enlace, menor es el coeficiente de dilatación térmica.
- Los valores de los coeficientes de dilatación térmica de los polímeros son mayores que los de metales, que, a su vez, son mayores que los de cerámicos.

**Conductividad térmica**

- El transporte de energía térmica desde regiones de alta temperatura a regiones de baja temperatura se denomina *conductividad térmica.*
- En los casos de transporte de calor en condiciones estacionarias, el flujo de calor se calcula a partir de la Ecuación 20.5.
- En los materiales sólidos el calor se transporta mediante electrones libres y ondas de vibración de la red, o fonones.
- Las altas conductividades térmicas de los metales relativamente puros se debe al gran número de electrones libres y también a la eficiencia con que estos electrones transportan la energía térmica. Por el contrario, los cerámicos y los polímeros son malos conductores del calor debido a que las concentraciones de electrones son bajas y predomina la conducción por fonones.

**Tensiones térmicas**

- Las tensiones térmicas que se introducen en un cuerpo como consecuencia de variaciones de temperatura, pueden conducir a la fractura o bien a deformación plástica no deseada.

[2]En Estados Unidos, algunos productos para hornear de vidrio Pyrex se elaboran ahora con vidrios menos costosos de sosacal que han sido templados térmicamente. Este material de vidrio no es tan resistente al choque térmico como el vidrio de borosilicato. En consecuencia, muchos de estos componentes de hornear se han roto por haber sido sometidos a cambios de temperatura razonables durante la cocción, proyectando fragmentos de vidrio en todas direcciones (y, en algunos casos, causando lesiones). En Europa, los derechos de Pyrex los tiene otra empresa y los artículos de este vidrio que se venden en Europa son mucho más resistentes al choque térmico, al estar fabricados con vidrio de borosilicato.

- Una fuente de tensiones térmicas en un componente es la dilatación (o la contracción) térmica restringida. La magnitud de estas tensiones se puede calcular con la Ecuación 20.8.
- La generación de tensiones térmicas en un componente como resultado de un calentamiento o enfriamiento rápido, resulta de los gradientes de temperatura entre las zonas interior y exterior, que suele ir acompañado de variaciones dimensionales.
- El *choque térmico* es la fractura de un componente como resultado de las tensiones térmicas introducidas por cambios rápidos en la temperatura. Dado que los materiales cerámicos son frágiles, éstos son especialmente susceptibles a este tipo de fractura.

## Términos y conceptos importantes

Calor específico
Capacidad calorífica
Choque térmico
Coeficiente lineal de dilatación térmica
Conductividad térmica
Fonón
Tensión térmica

## REFERENCIAS


Bagdadc, S. D., *ASM Ready Reference: Thermal Properties of Metals.* ASM International, Materials Park. OH. 2002.

Hummel. R. E., *Electronic Properties of Materials,* 4th edition, Springer, New York, 2011.

Ji les, D. C., *Introduction to the Electronic Properties of Materials,* 2nd edition, CRC Press. Boca Raton, FL, 2001.

Kinger¯}′, W. D., H. K. Bowen y D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics.* 2nd edition. Wiley. New′ York. 1976, Chapters 12 and 16.


## CUESTIONES Y PROBLEMAS

### *Capacidad calorífica*

**20.1** Calcular la energía necesaria para aumentar la temperatura (de 50 a 150 °C) de 5 kg de los siguientes materiales: aluminio, acero, vidrio de sosa-cal y polictilcno de alta densidad (HDPE).

**20.2** ¿Qué temperatura alcanzarán 11 kg de un acero 1025 a 25 °C (298 K) al suministrar 130 kJ de calor?

**20.3** **(a)** Determinar las capacidades caloríficas a temperatura ambiente y a presión constante para los siguiente materiales: aluminio, plata, tungsteno y latón 7OCu-3OZn. (b) Comparar los valores obtenidos. ¿Cómo se explican estos resultados?

**20.4** Para el aluminio, la capacidad calorífica a volumen constante $C_v$ a 30 K es igual a 0,81 J/mol K y la temperatura de Debyc es 375 K. Calcular el calor específico a: **(a)** 50 K y **(b)** 425 K.

**20.5** La constante/1 en la Ecuación 20.2 es $12jt^4 7?/50_D^3$, donde *R* es la constante de los gases y es la temperatura de Debye (K). Calcular $I9_D$ para el cobre, sabiendo que el calor específico es igual a 0,78 J/kgKa 10 K.

**20.6** **(a)** Explicar brevemente por qué $C_v$ se incrementa a medida que aumenta la temperatura a valores cercanos a 0 K. (b) Explicar brevemente por qué C, se convierte en prácticamente independiente de la temperatura a valores alejados de 0 K.

### *Dilatación térmica*

**20.7** Un alambre de aluminio de 10 m de longitud se enfría desde 38 a -1 °C (311 a 272 K). ¿Qué variación de longitud experimenta?

**20.8** Una barra metálica de 0,1 m se alarga 0,2 mm por calentamiento de 20 a 100 °C (293 a 373 K). Determinar el valor del coeficiente lineal de dilatación térmica de este material.

**20.9** Explicar brevemente la dilatación térmica utilizando la curva de la energía potencial en función de la separación interatómica.

**20.10** Calcular la densidad del níquel a 500 °C, si su densidad a temperatura ambiente es de 8,902 g/cm ’. Suponer que el coeficiente volumétrico de dilatación térmica a, es igual a 3«;.

**20.11** Cuando un metal se calienta, su densidad disminuye. Hay dos motivos que dan lugar a esta disminución de p: (1) la dilatación térmica del sólido y (2) la formación de vacantes (Sección 6.2). Considerar una muestra de cobre a temperatura ambiente (20 °C) que tiene una densidad de 8,940 g/cm$^3$. **(a)** Determinar su densidad al calentarlo a 1000 °C cuando sólo se considera la dilatación térmica, (b) Repetir el cálculo cuando se tiene en cuenta la introducción de vacantes. Suponer que la energía de formación de vacantes es de 0,90 eV/átomo

y que el coeficiente de volumen de dilatación térmica $a_v$ es igual a $3a_z$.)

**20.12** La diferencia entre los calores específicos a presión constante y a volumen constante se describe por la expresión

$$c_P c_{v\,o} \qquad (20.10)$$

donde a. es el coeficiente de volumen de dilatación térmica, $v_0$ es el volumen específico (es decir, volumen por unidad de masa, o el inverso de la densidad), $p$ es la compresibilidad y $T$ es la temperatura absoluta. Calcular los valores de $c_v$ a temperatura ambiente (293 K) para el cobre y el níquel utilizando los datos de la Tabla 20.1, suponiendo que $a_v = 3$ y considerando que los valores de $p$ para Cu y Ni son 8,35 x 10 $^{12}$ y 5,55 x 10 $^{12}$ (Pa) $^{1}$,respectivamente.

**20.13** ¿A qué temperatura se deben calentar una barra cilindrica de tungsteno de 10000 mm de diámetro y una placa de acero inoxidable 316, que tiene un agujero circular de 9988 mm de diámetro, para que la barra ajuste en el agujero? Suponer que la temperatura inicial es de 25 °C.

### *Conductividad térmica*

**20.14** **(a)** Calcular el flujo de calor a través de una chapa de acero de 10 mm de espesor si las temperaturas en las dos caras son 300 y 100 °C (573 y 373 K). Suponer el flujo de calor en estado estacionario, (b) ¿Cuál es la pérdida de calor por hora si el área de la chapa es de 0,25 m$^2$?
**(c)** ¿Cuál es la pérdida de calor por hora si se utiliza un vidrio de sosa-cal en lugar de acero?
**(d)** Calcular la pérdida de calor por hora si se utiliza acero y el espesor se aumenta a 20 mm.

**20.15** **(a)** ¿Es de esperar que la Ecuación 20.7 sea válida para materiales cerámicos y poliméricos? ¿Por qué sí o por qué no? (b) Estimar el valor de la constante $L$ de Wiedemann-Franz [en Í1W/(K)$^2$] a temperatura ambiente (293 K) para los siguientes materiales no metálicos: silicio (intrínseco), vitroccrámica (Pyroccram), sílice fundida, policarbonato y politetralluoretileno. Consultar las Tablas B.7 y B.9 en el Apéndice B.

**20.16** Explicar brevemente por qué la conductividad térmica de los cerámicos cristalinos es mayor que la de los cerámicos no cristalinos.

**20.17** Explicar brevemente por qué los metales son habitualmente mejores conductores térmicos que los materiales cerámicos.

**20.18** **(a)** Explicar brevemente por qué la porosidad disminuye la conductividad térmica de los materiales cerámicos y poliméricos, haciéndolos más aislantes térmicos, **(b)** Explicar brevemente cómo el grado de cristalinidad afecta a la conductividad térmica de los materiales poliméricos y por qué.

**20.19** Para algunos materiales cerámicos, ¿por qué la conductividad térmica desciende primero y luego aumenta con el incremento de la temperatura?

**20.20** Para cada uno de los siguientes pares de materiales, decidir cuál tiene la conductividad térmica mayor. Justificar las respuestas.

**(a)** Cobre puro y bronce de aluminio (92% Cu-5% Al en peso)

**(b)** Sílice fundida y cuarzo

**(c)** Polictilcno lineal y polictilcno ramificado

**(d)** Copolímero poli(cstircno-butadieno) al azar y copolímero poli(cstircno-butadicno) alternado

**20.21** Se podría pensar que un material poroso es un compuesto en el que una de las fases está formada por los poros. Calcular los límites superior e inferior de la conductividad térmica a temperatura ambiente de una muestra de óxido de aluminio que tiene una fracción en volumen de poros de 0,3, llenos de aire.

**20.22** En estado no estacionario, el flujo de calor puede ser descrito por la siguiente ecuación diferencial parcial:

$$dT \sim d^2T$$
$$di^{\,r}\, dx^2$$

donde $D_T$ es la difusividad térmica; esta expresión es el equivalente térmico de la segunda ley de difusión de Fick, (Ecuación 7.4b). La difusividad térmica se define según

En esta expresión, $k$, $p$ y $c_p$ representan la conductividad térmica, la densidad de masa y el calor específico a presión constante, respectivamente.

**(a)** ¿Cuáles son las unidades del SI para $D_T$?

**(b)** Determinar los valores de $D_T$ para aluminio, acero, óxido de aluminio, vidrio sosa-cal, poliestireno y nylon, utilizando los datos de la Tabla 20.1. Los valores de la densidad se incluyen en la Tabla B.l, Apéndice B.

*Tensiones térmicas*

**20.23** A partir de la Ecuación 20.3, demostrar que la Ecuación 20.8 es válida.

**20.24** **(a)** Explicar brevemente por qué se introducen tensiones térmicas en una estructura por calentamiento o enfriamiento rápidos, (b) En el enfriamiento, ¿cuál es la naturaleza de las tensiones en la superficie? (c) En el calentamiento, ¿cuál es la naturaleza de las tensiones en la superficie?

**20.25** **(a)** Si una varilla de acero 1025 de 0,5 m de longitud se calienta de 20 a 80 °C (293 a 353 K), mientras que sus extremos se mantienen rígidos, determinar el tipo y la magnitud de la tensión que se desarrolla. Suponer que a los 20 °C, la barra está libre de tensiones, (b) ¿Cuál es la magnitud de la tensión si se utiliza una varilla de 1 m de largo? (c) Si la varilla del apartado (a) se enfría desde 20 a -10 °C (293 a 263 K), ¿de qué tipo son las tensiones desarrolladas y qué magnitud tienen?

**20.26** Un alambre de cobre se estira con una tensión de 70 MPa a 20 °C (293 K). Si la longitud se mantiene constante, a qué temperatura se debe calentar el alambre para reducir la tensión a 35 MPa.

**20.27** Si una varilla cilindrica de níquel de 100,00 mm de largo y 8,000 mm de diámetro se calienta desde 20 a 200 °C, mientras que sus extremos se mantienen rígidos, determinar su variación de diámetro. Se puede consultar la Tabla 8.1.

**20.28** Los dos extremos de una varilla cilindrica de acero 1025 de 75,00 mm de largo y 10 000 mm de diámetro, se mantienen rígidos. Si la varilla está inicialmente a 25 °C, ¿a que temperatura se debe enfriar con el fin de tener una reducción de 0,023 mm de diámetro?

**20.29** ¿Qué medidas se pueden tomar para reducir la probabilidad de choque térmico de una pieza de material cerámico?

## PROBLEMAS DE DISEÑO

*Dilatación térmica*

**20.D1** Las vías de ferrocarril, fabricadas con acero 1025, se han de instalar durante la época del año en que la temperatura media es de 10 °C (283 K). Si entre los rieles convencionales de 11,9 m de longitud se permite un espacio de unión de 4,6 mm, ¿cuál es la máxima temperatura que se podrá tolerar sin que aparezcan tensiones térmicas?

*Tensiones térmicas*

**20.D2** Los extremos de una varilla cilindrica de 6,4 mm de diámetro y 250 mm de largo están montados entre soportes rígidos. La barra está libre de tensiones a temperatura ambiente [20 °C (293 K)]; tras el enfriamiento a -40 °C (233 K) se puede soportar una tensión máxima a tracción, inducida térmicamente, de 125 MPa. Indicar con cuál de los siguientes metales o aleaciones se puede fabricar esta varilla: aluminio, cobre, latón, acero 1025 y tungsteno. ¿Por qué?

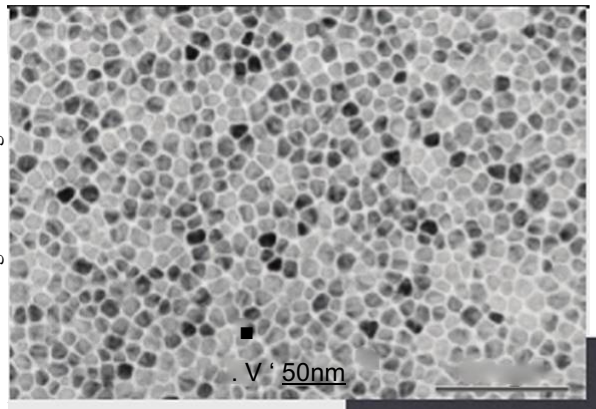
**20.D3** **(a)** ¿Cuáles son las unidades del parámetro de resistencia al choque térmico (TSR)?

**(b)** Clasificar los siguientes materiales cerámicos según su resistencia al choque térmico: cerámicos vitreos (Pyroceram), zirconia parcialmente estabilizada y vidrio de boros¡ 1 icato (Pyrex). Los datos apropiados se pueden encontrar en las Tablas B.2, B.4, B.6 y B.7 del Apéndice B.

**20.D4** La Ecuación 20.9, de la resistencia al choque térmico de un material, es válida para velocidades relativamente bajas de transferencia de calor. Cuando esta velocidad es elevada, la variación máxima permitida de temperatura sin choque térmico, A 7^ tras el enfriamiento de un componente, es aproximadamente

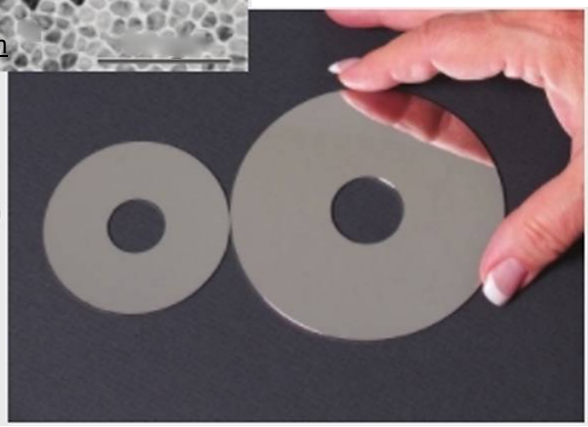
donde *o,* es la resistencia a la fractura. Usando los datos de las Tablas B.2, B.4 y B.6 (Apéndice B), determinar A 7}, para un material vitroccrámico (Pyroceram), zirconia parcialmente estabilizada y sílice fundida.

# Capítulo 21 Propiedades magnéticas




Cortesia de Seagate Recording Media

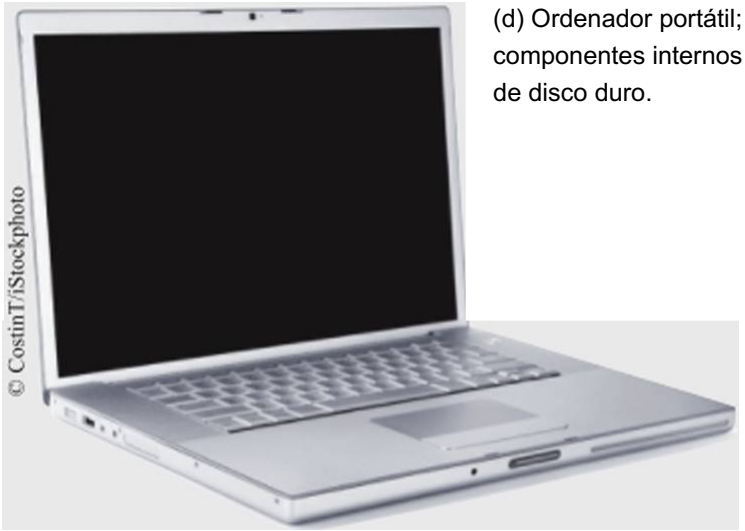
(a) Micrografia electrónica de transmisión que muestra la microestructura del medio de grabación magnético perpendicular de las unidades de disco duro.




(ó) Unidades magnéticas de almacenamiento utilizadas en ordenadores portátiles (izquierda) y de sobremesa (derecha).

% I

(c) Interior de una unidad de disco duro. El disco circular gira normalmente a una velocidad de 5400 o 7200 rpm.




(d) Ordenador portátil; uno de sus componentes internos es la unidad de disco duro.

*(d)*

## ¿POR QUE ESTUDIAR *Propiedades magnéticas de los materiales?*

La comprensión del mecanismo que explica el comportamiento magnético permanente de algunos materiales puede permitir alterar, y en algunos casos adaptar, las propiedades magnéticas. Así, en el Ejemplo de Diseño 21.1 se indica cómo el comportamiento de un material magnético cerámico se puede mejorar modificando su composición.

### Objetivos de aprendizaje
Después de estudiar este capítulo se debería poder hacer lo siguiente:

1. Determinar la magnetización de un material a partir de su susceptibilidad magnética y de la intensidad del campo magnético aplicado.
2. Desde el punto de vista electrónico, citar y explicar brevemente las dos fuentes de momentos magnéticos en materiales.
3. Explicar brevemente la naturaleza y la fuente de (a) diamagnetismo, (b) paramagnetismo y (c) ferromagnetismo.
4. En términos de estructura cristalina, explicar la fuente de ferrimagnetismo para ferritas cúbicas.
5. (a) Describir la histéresis magnética; (b) explicar por qué los materiales ferromagnéticos y ferrimagnéticos experimentan histéresis magnética; y (c) explicar por qué estos materiales pueden convertirse en imanes permanentes.
6. Citar las características magnéticas distintivas de los materiales magnéticos blandos y duros.
7. Describir el fenómeno de la *superconductividad.*

## 21.1 INTRODUCCIÓN

El *magnetismo,* como fenómeno mediante el cual los materiales ejercen fuerzas atractivas o repulsivas sobre otros materiales, es conocido desde hace miles de años. Sin embargo, los principios básicos y los mecanismos que explican el fenómeno magnético son complejos y sutiles, y los científicos no los han comprendido hasta hace relativamente poco tiempo. Muchos de los dispositivos tecnológicos modernos se basan en el magnetismo y en los materiales magnéticos; éstos incluyen generadores de electricidad y transformadores, motores eléctricos, radio, televisión, ordenadores y componentes de sistemas de reproducción de audio y vídeo.

El hierro, algunos aceros y la magnetita (mineral que se encuentra en la naturaleza) son ejemplos bien conocidos de materiales magnéticos. No es tan familiar, sin embargo, el hecho de que todas las sustancias son influenciadas en mayor o menor grado por la presencia de un campo magnético. Este capítulo proporciona una breve descripción del origen de los campos magnéticos y los parámetros magnéticos, de los fenómenos del diamagnetismo, paramagnetismo, ferromagnetismo y ferrimagnetismo, de algunos de los diferentes materiales magnéticos y también del fenómeno de la superconductividad.

## 21.2 CONCEPTOS FUNDAMENTALES

### Dipolos magnéticos

Las fuerzas magnéticas se generan mediante el movimiento de partículas cargadas eléctricamente; estas fuerzas magnéticas existen además de cualquier otra fuerza electrostática que pueda haber. Muchas veces es conveniente interpretar las fuerzas magnéticas en términos de campos. Se pueden dibujar líneas de fuerza imaginarias para indicar la dirección de la fuerza en las proximidades de la fuente del campo. En la Figura 21.1 se muestran las distribuciones del campo magnético de una espira por la que circula corriente y de un imán en forma de barra.

En los materiales magnéticos se han encontrado dipolos magnéticos, que, en muchos aspectos, son análogos a los dipolos eléctricos (Sección 19.19). Los dipolos magnéticos pueden considerarse como pequeños imanes formados por un polo norte y un polo sur, en lugar de

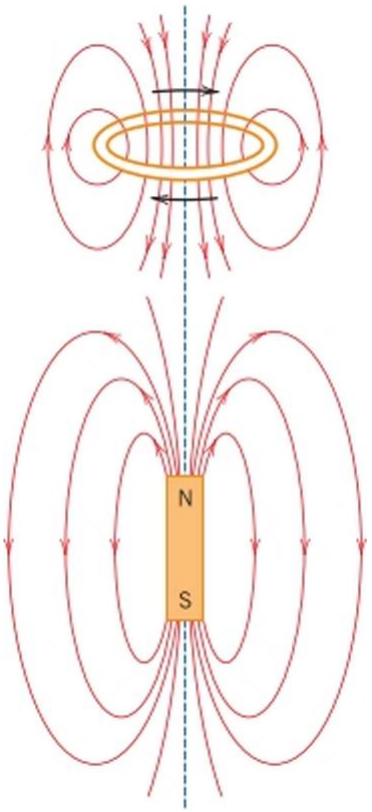



Figura 21.1 Lincas de fuerza de campo magnético alrededor de una espira (lazo de corriente) y de un imán en forma de barra.

N

S

Figura 21.2 Momento magnético, indicado como una flecha.

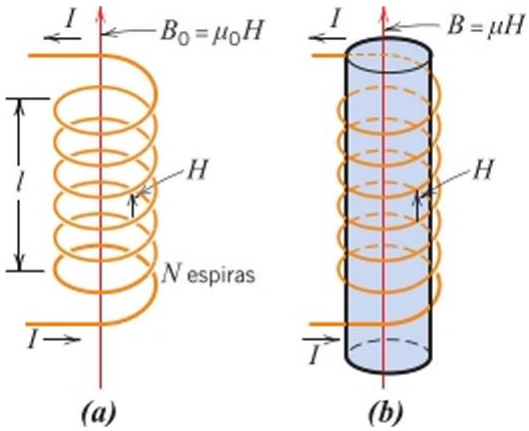



Figura 21.3 («) Campo magnético *H* generado por una bobina cilindrica, en función de la corriente /, del número de espiras A$^r$ y de la longitud de la bobina /, según la Ecuación 21.1. La densidad de flujo magnético /?″ en vacio es igual a zz$_{()}$/7. donde /z$_0$ es la permeabilidad del vacio, 4/7 x 10 H/m. (/>) La densidad de flujo magnético *B* dentro de un material sólido es igual a ///7, donde/z es la permeabilidad del material. (Adaptación de A. G. Guy, *Essentials of Materials Science.* McGraw-Hill Book Company, New York, 1976)
*(a) N* tums = *N* espiras

cargas eléctricas positivas y negativas. En este texto, los momentos magnéticos dipolarcs se representan mediante flechas (como en la Figura 21.2). Los dipolos magnéticos quedan afectados por los campos eléctricos (Figura 19.30). Dentro de un campo magnético, la fuerza del mismo campo ejerce un par que tiende a orientar los dipolos en la dirección del campo. Un ejemplo familiar es la manera en que la brújula se alinea con el campo magnético terrestre.

## Vectores de campo magnético

Antes de tratar el origen de los momentos magnéticos en los materiales sólidos se describirá el comportamiento magnético en términos de varios vectores de campo. El campo magnético externo aplicado, a veces denominado intensidad del campo magnético, se designa por *H.* Si el campo magnético se genera a partir de una bobina cilindrica (o solénoide) formada por ;V espiras, una junto a otra, con una longitud total / y transportando una corriente de magnitud /, entonces,

intensidad del campo magnético

La intensidad del campo magnético dentro de una bobina depende del número de vueltas, de la corriente aplicada y de la longitud de la bobina

$$H = \frac{NI}{} \qquad (21.1)$$

Un esquema de esta configuración se muestra en la Figura *21.3a.* El campo magnético generado por la corriente que circula por la espira y por el imán en forma de barra de la Figura 21.1 es el campo *H.* Las unidades de *H* son amperios-vuelta por metro o, simplemente, amperios/metro.

inducción magnética

densidad de flujo magnético

La inducción magnética, o densidad de flujo magnético, indicada por *B.* representa la magnitud del campo magnético dentro de una sustancia sometida a un campo //. Las unidades de *B* son *testas* [o weber por metro cuadrado (Wb/m$^2$)]. Tanto *B* como // son campos vectores y están caracterizados no sólo por la magnitud, sino también por la dirección en el espacio.

Densidad de flujo magnético en un material depende de la permeabilidad y de la intensidad del campo magnético

La intensidad del campo magnético y la densidad de flujo están relacionadas mediante,

$$B = pH \tag{21.2}$$

El parámetro // se denomina permeabilidad y es una propiedad específica del medio a través del cual pasa el campo // y se mide *B,* tal como se ilustra en la Figura 21.3/?. La permeabilidad tiene dimensiones de weber por amperio-metro (Wb/A m) o bien henrio por metro (H/m).

permeabilidad

En el vacío

Densidad de flujo magnético en el vacio

$$*o = \tag{21.3}$$

donde /$z_0$ es la *permeabilidad del vacío,* una constante universal cuyo valor es 4тт * 10 (1,257 x 10 $^6$) H/m. El parámetro $B_Q$ representa la densidad de flujo en el vacío, como se muestra en la Figura 21.3a.

Se pueden utilizar varios parámetros para describir las propiedades magnéticas de los sólidos. Uno de ellos es el cociente entre la permeabilidad en un material y la permeabilidad en el vacío, es decir.

Definición de permeabilidad relativa

$$/'r = \frac{}{Bo} \quad 721.4) \quad -)$$

Aquí //,. se denomina *permeabilidad relativa* y no tiene unidades. La permeabilidad o permeabilidad relativa de un material es una medida del grado en que puede ser magnetizado, es decir, la facilidad con que se puede inducir un campo *B* en presencia de un campo // aplicado externamente.

magnetización

Otra magnitud vectorial, A/, denominada magnetización del sólido, se define mediante la expresión

La densidad del flujo magnético es función de la intensidad del campo magnético y de la magnetización del material

$$B = p_0 H + p_Q M \tag{21.5}$$

En presencia de un campo *H,* los momentos magnéticos dentro del material tienden a alinearse con el campo y a reforzarlo en virtud de sus momentos magnéticos; el término//$_0$Af de la Ecuación 21.5 es una medida de esta contribución.

La magnetización de un material depende de la susceptibilidad y de la intensidad del campo magnético

La magnitud de *M* es proporcional al campo aplicado de modo que,

$$M = {}_{Xm}H \tag{21.6}$$

susceptibilidad magnética

donde es la susceptibilidad magnética y no tiene unidades.[1] La susceptibilidad magnética y la permeabilidad relativa están relacionadas de la siguiente manera:

Relación entre susceptibilidad magnética y permeabilidad relativa

$$Zm = Br \quad 21.7) \quad 1 \ -)$$

[1]Esta se considera como la susceptibilidad volumétrica en unidades del SI, de modo que, cuando se multiplica por *H,* se obtiene la magnetización por unidad de volumen (metros cúbicos) de material. Otras susceptibilidades también son posibles (Problema 21.3).

**Tabla 21.1** Unidades magnéticas y factores de conversión para los sistemas SI y cgs-emu

| | | Unidades del SI | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| **Magnitud** | **Símbolo** | **Derivada** | **Primaria** | **Unidad cgs-uem** | **Conversión** |
| Inducción magnética (densidad de flujo) | *B* | Tesla (Wb/m$^2$)" | kg/s-C | Gauss | 1 Wb/m$^2$ = I O$^4$ gauss |
| Intensidad de campo magnético | *H* | Amptum/m | C/ms | Oersted | 1 ampvuelta/m = 4/7 x 10 $^3$ oersted |
| Magnetización | AY(SI) / (cgs-uem) | Amp-vuelta/m | C/ms | Maxwell/cm$^2$ | 1 ampvuelta/m = $10^{3}$- maxwell/cm$^2$ |
| Permeabilidad del vacío | /'0 | Henrio/m* | kgm/C$^2$ | Adimen. (emú) | 4/7 x 10 henrio/m = 1 emú |
| Permeabilidad relativa | /USD //(cgs-uem) | Adimen. | Adimen. | Adimen. | /<■ = /'' |
| Susceptibilidad | $X_m$ (SI) $X'_m$ (cgs-uem) | Adimen. | Adimen. | Adimen. | *Xm* = ^*X'm* |

"Las unidades de weber (Wb) son voltio-segundo.
*Las unidades de henrio son weber por amperio.

Existe una analogía dieléctrica para cada uno de los parámetros de campo magnético tratado. Los campos *B* y // son análogos al desplazamiento dieléctrico *D* y al campo eléctrico respectivamente; mientras que la permeabilidad // se corresponde con la permitividad *f* (comparar Ecuaciones 21.2 y 19.30). Además, la magnetización *M* y la polarización *P* también se correlacionan (Ecuaciones 21.5 y 19.31).

Las unidades magnéticas pueden originar confusión porque realmente hay dos sistemas que se utilizan de modo habitual. Las unidades utilizadas en este texto son las del SI [sistema *MKS* (metro-kilogramo-segundo) racionalizado], las otras provienen del sistema *cgs-uem* (centímetro-gramo-segundo-unidades electromagnéticas). Las unidades de ambos sistemas, así como los factores apropiados de conversión, se dan en la Tabla 21.1.

## Orígenes de los momentos magnéticos

Las propiedades magnéticas macroscópicas de los materiales son consecuencia de los *momentos magnéticos* asociados con los electrones individuales. Algunos de estos conceptos son relativamente complejos e involucran principios de mecánica cuántica que sobrepasan el alcance de este texto, por lo cual se han realizado simplificaciones y se omiten algunos detalles. En un átomo, cada electrón tiene momentos magnéticos que se originan en dos fuentes distintas. Una de estas fuentes está relacionada con el movimiento orbital del electrón alrededor del núcleo; el electrón, al ser una carga en movimiento, se puede considerar como una pequeña espira de corriente que genera un campo magnético muy pequeño y tiene un momento magnético a lo largo de su eje de rotación, como se ilustra en el esquema de la Figura 21.4«.

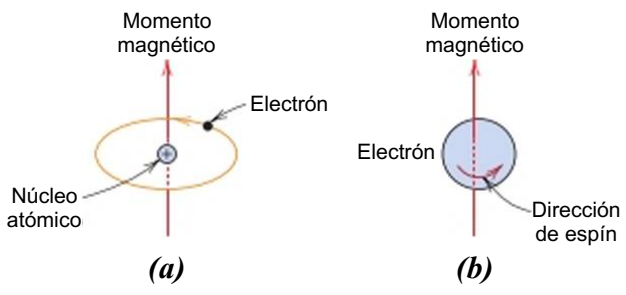



**Figura 21.4** Demostración del momento magnético asociado con («) un electrón desplazándose en la órbita y (/?) el movimiento de espín del electrón.

También se puede considerar que cada electrón gira sobre sí mismo alrededor de un eje; el otro momento magnético se origina del espín del electrón, que está dirigido a lo largo del eje del espín, tal como se muestra en la Figura 21.46. Los momentos magnéticos de espín pueden ser sólo en dirección "hacia arriba" o bien en la dirección antiparalela "hacia abajo". Por tanto, cada electrón en un átomo se puede imaginar como un pequeño imán que tiene momentos magnéticos orbitales y de espín.

magnetón de Bohr El momento magnético más fundamental es el magnetón de Bohr/¿$_B$ con una magnitud de 9,27 x 10 $^{24}$ A m$^2$. En un átomo, el momento magnético de espín de cada electrón es ±/z$_B$ (positivo para espín hacia arriba y negativo para espín hacia abajo). Además, la contribución del momento magnético orbital es igual a siendo *m!* la contribución del nùmero cuántico magnético del electrón (Sección 2.3).

En cada átomo individual, los momentos orbitales de algunos pares electrónicos se cancelan entre sí; esto también ocurre con los momentos de espín. Por ejemplo, el momento de espín de un electrón con espín hacia arriba se anula con otro de espín hacia abajo. El momento magnético neto de un átomo es justamente la suma de los momentos magnéticos de cada uno de los electrones constituyentes, incluyendo tanto las contribuciones orbitales como de espín y teniendo en cuenta la cancelación de los momentos. En un átomo que tiene los niveles o subniveles electrónicos completamente llenos de electrones se produce la cancelación total de los momentos orbitales y de espín. Por tanto, los materiales constituidos por átomos que tienen los niveles electrónicos completamente llenos no pueden ser magnetizados de forma permanente. Esta categoría incluye los gases inertes (He, Ne, Ar, etc.), así como algunos materiales iónicos. Entre los distintos tipos de magnetismo se incluyen diamagnetismo, paramagnetismo y ferromagnetismo; junto a ellos, antiferromagnetismo y ferrimagnetismo se consideran subclases de ferromagnetismo. Todos los materiales presentan, por lo menos, uno de estos tipos de magnetismo y el comportamiento depende de la respuesta de los dipolos magnéticos atómicos y electrónicos a la aplicación de un campo magnético externo.

## 21.3 DIAMAGNETISMO Y PARAMAGNETISMO

diamagnetismo El diamagnetismo es una forma muy débil de magnetismo que no es permanente y sólo persiste mientras está aplicado un campo externo. Es inducido por un cambio en el movimiento orbital de los electrones debido al campo magnético aplicado. La magnitud del momento magnético inducido es extremadamente pequeña y en dirección opuesta a la del campo aplicado. Por tanto, la permeabilidad relativa/z,. es ligeramente inferior a la unidad y la susceptibilidad magnética es negativa; es decir, la magnitud del campo *B* dentro de un sólido diamagnético es menor que en el vacío. La susceptibilidad volumétrica $y_{JU}$ para los sólidos diamagnéticos es del orden de -10 $^{s}$. Los materiales diamagnéticos, cuando se colocan entre los polos de un electroimán fuerte, son atraídos hacia las regiones más débiles del campo.

La Figura 21.*5a* ilustra de forma esquemática las configuraciones de los momentos magnéticos dipolares para un material diamagnético, con y sin campo magnético extemo aplicado; en este esquema, las flechas representan los momentos atómicos dipolares, mientras que en el texto precedente las flechas indicaban los momentos de los electrones. La dependencia de *B* respecto a un campo exterior // para un material que presenta comportamiento diamagnético, se presenta en la Figura 21.6. La Tabla 21.2 proporciona las susceptibilidades de varios materiales diamagnéticos. El diamagnetismo se encuentra en todos los materiales; sin embargo, debido a que es tan débil, sólo se observa en ausencia total de otros tipos de magnetismo. Esta forma de magnetismo, en la práctica, apenas tiene importancia.

En algunos materiales sólidos, cada átomo posee un momento magnético dipolar permanente en virtud de la cancelación incompleta del espín de los electrones y/o de los momentos magnéticos orbitales. En ausencia de un campo magnético aplicado, las orientaciones de estos momentos magnéticos atómicos son al azar, de tal manera que una pieza de material no posee una magnetización neta permanente. Estos dipolos atómicos son

paramagnetismo libres para girar y se produce paramagnetismo cuando, mediante rotación, se alinean de forma preferente con un campo externo, como se muestra en la Figura 21.5/?. Estos dipo-

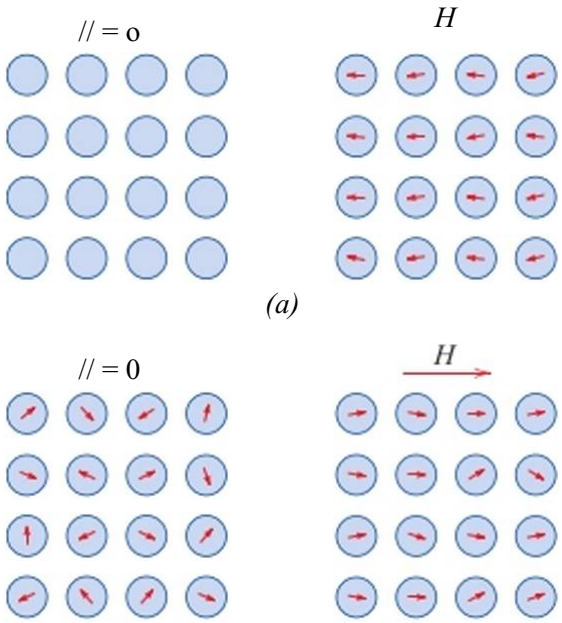



Figura 21.5 («) Configuración de un dipolo atòmico en un material diamagnético, con y sin campo magnético aplicado. En ausencia de campo aplicado, no existen dipolos; en presencia de un campo, se inducen dipolos que se alinean en la dirección opuesta al campo magnético aplicado, *(b)* Configuración de dipolos atómicos con y sin campo magnético aplicado para un material paramagnetico.

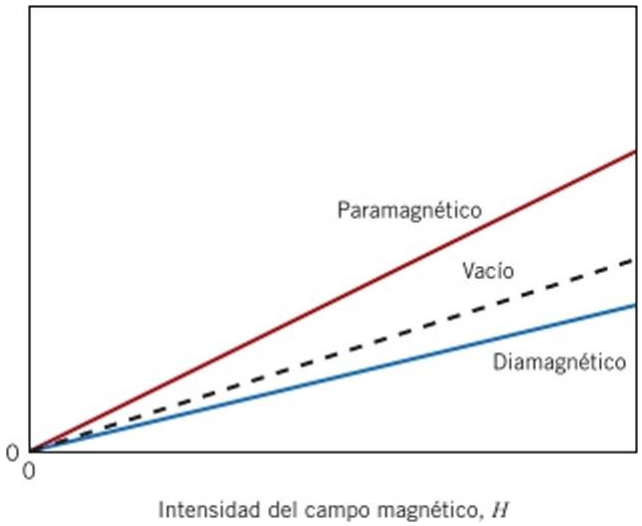



Figura 21.6 Representación esquemática de la densidad del flujo *B* frente a la intensidad del campo magnético *H* en materiales diamagnéticos y paramagnéticos.

los magnéticos son influenciados individualmente sin que exista interacción entre dipolos adyacentes. Al alinearse los dipolos con el campo externo, lo aumentan y dan origen a una permeabilidad relativa//,, mayor que la unidad, y a una pequeña, pero positiva, susceptibilidad magnética. Los valores de susceptibilidad para materiales paramagnéticos varían entre 10 "a 10 $^{2}$ (Tabla 21.2). En la Figura 21.6 se muestra una curva esquemática de *B* frente a *H* para un material paramagnético.

Tanto los materiales diamagnéticos como los paramagnéticos se consideran materiales no magnéticos debido a que sólo presentan magnetización en presencia de un campo externo. Además, la densidad de flujo en estos materiales es casi la misma que en el vacío.

Tabla 21.2
Susceptibilidad magnética a temperatura ambiente en materiales diamagnéticos y paramagnéticos

| Diamagnéticos | | Paramagnéticos | |
|---|---|---|---|
| Material | Susceptibilidad (volumen) (unidades SI) | Material | Susceptibilidad $Z_{1''}$ (volumen) (unidades SI) |
| Óxido de aluminio | -1,81 x 10 $^{5}$ | Aluminio | 2,07 x 10 $^{5}$ |
| Cobre | -0,96 x 10 $^{5}$ | Cromo | 3,13 x 10 $^{4}$ |
| Oro | -3,44 x 10 $^{5}$ | Cloruro de cromo | 1,51 x 10 $^{3}$ |
| Mercurio | -2,85 x 10 $^{5}$ | Sulfato de manganeso | 3,70 x 10$^{3}$- |
| Silicio | -0,41 x 10 $^{5}$ | Molibdeno | 1,19 x 10$^{4}$ |
| Plata | -2,38 x 10 $^{5}$ | Sodio | x 8,48 10-" |
| Cloruro de sodio | -1,41 x 10 $^{5}$ | Titanio | 1,81 x I0$^{4}$ |
| Zinc | -1,56 x 10 $^{5}$ | Zirconio | 1,09 x 10 $^{4}$ |

## 21.4 FERROMAGNETISMO

ferromagnetismo

dominio

magnetización de saturación

Determinados materiales metálicos tienen un momento magnético permanente en ausencia de campo externo aplicado, y presentan magnetizaciones permanentes intensas. Éstas son las características del ferroniagnetismo, habitual en metales de transición como hierro (con estructura BCC, ferrita-«), cobalto, níquel y en algunos elementos de las tierras raras como gadolinio (Gd). Los materiales ferromagnéticos pueden tener susceptibilidades magnéticas con valores tan elevados como $10^6$. En consecuencia, $H \ll M$ y a partir de la Ecuación 21.5 se puede decir que

En un material ferromagnetico, relación entre densidad de flujo magnética y magnetización

$$B = HQM \tag{21.8}$$

Los momentos magnéticos permanentes en los materiales ferromagnéticos resultan de los momentos magnéticos atómicos debidos a los espines no cancelados de los electrones como consecuencia de la estructura electrónica. También hay una contribución del momento magnético orbital, pero es pequeña comparada con el momento de espín. Además, en un material ferromagnético las interacciones de acoplamiento hacen que los momentos magnéticos netos de espín de átomos adyacentes se alineen unos con otros, aún en ausencia de un campo magnético aplicado. Esto se ilustra esquemáticamente en la Figura 21.7. El origen de esta fuerza de acoplamiento no está completamente identificado, pero se cree que surge a causa de la estructura atómica del metal. Esta alineación mutua de los espines se presenta en volúmenes relativamente grandes del cristal denominados dominios (Sección 21.7).

La máxima magnetización posible, o magnetización de saturación $Af_v$ de un material ferromagnético, representa la magnetización que resulta cuando todos los dipolos magnéticos de un sólido están mutuamente alineados con el campo externo; también existe la correspondiente densidad de flujo de saturación $B_s$. La magnetización de saturación es igual al producto del momento magnético neto de cada átomo y el número de átomos presentes. Para los átomos de hierro, cobalto y níquel, los momentos magnéticos netos por átomo son 2,22, 1,72 y 0,60 magnetones de Bohr, respectivamente.

/7 = 0

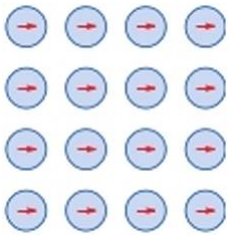


Figura 21.7
Ilustración esquemática de la alineación mutua de dipolos atómicos en un material ferromagnetico, que persiste aun en ausencia de un campo magnético aplicado.

### PROBLEMA RESUELTO 21.1

**Cálculo de la magnetización de saturación y la densidad de flujo para el níquel**

Calcular (a) la magnetización de saturación y (b) la densidad de flujo de saturación para el níquel, cuya densidad es igual a 8,90 g/cm-\

*Solución*

(a) La magnetización de saturación es el producto del número de magnetones de Bohr por átomo (0,60, como se ha indicado anteriormente), la magnitud del magnetón de Bohr//$_B$ y el número N de átomos por metro cúbico,

Magnetización de saturación para el níquel

$$.W_y = 0{,}60\, p_{tt} N \tag{21.9}$$

El número de átomos por metro cúbico se relaciona con la densidad *p,* el peso atómico /$f_{Ni}$ y número de Avogadro según

Para el níquel, cálculo del número de átomos por unidad de volumen

$$N = \frac{pN.}{\text{^Ni}} \tag{21.10}$$

$$= \frac{(8{,}90 \times 10^6 \text{g/m}^3)(6{,}022 \times 1O^{23} \text{ átomos/mol})}{58{,}71 \text{ g/mol}}$$

$$= 9{,}13 \times 10^{28} \text{ átomos/m}^3$$

Finalmente,

$$0{,}60 \text{ magneton de Bohr} \left/ 9{,}27 \times 10^{-24} \text{ A} \cdot \text{m}^2 \right. \left/ 9{,}13 \times 10^{28} \text{ átomos} \right.$$
$$\text{átomo} \left/ \text{magneton de Bohr} \right. \left/ \text{m}^3 \right.$$
$$= 5{,}1 \times 10^5 \text{A/m}$$

(b) A partir de la Ecuación 21.8, la densidad de flujo de saturación es

$$B_s = \left/ \frac{4\pi \times 10^{-7} \text{H}}{\text{m}} \right. \left/ \frac{5{,}1 \times 10^5 \text{A}}{\text{m}} \right.$$
$$= 0{,}64 \text{ tesla}$$

## 21.5 ANTIFERROMAGNETISMO Y FERRIMAGNETISMO

### Antiferromagnetismo

El acoplamiento del momento magnético entre átomos o iones adyacentes se produce también en otros grupos de materiales además de los ferromagnéticos. En uno de estos grupos, este acoplamiento produce una alineación antiparalela; la alineación de los momentos de espín de átomos o iones vecinos en direcciones exactamente opuestas se denomina antiferromagnetismo. El óxido de manganeso (MnO) es un material que muestra este comportamiento. Se trata de un material cerámico de carácter iónico, con iones $Mn^{2+}$ y $O^{2-}$. No se asocia ningún momento magnético neto a los iones $O^{2-}$, porque hay una cancelación total de los efectos de los momentos magnéticos de los orbitales y de los de espín. Sin embargo, los iones $Mn^{2+}$ poseen un momento magnético neto que es predominantemente de espín. Estos iones $Mn^{2+}$ están dispuestos en la estructura cristalina de tal manera que los momentos de iones adyacentes son antiparalclos. Esta disposición se representa esquemáticamente en la Figura 21.8. Los momentos magnéticos opuestos se anulan entre sí y, como consecuencia, el sólido global no posee ningún momento magnético neto.

antiferromagnetismo

### Ferrimagnetismo

Algunos cerámicos tienen también una magnetización permanente, denominada ferrimagnetismo. Las características magnéticas macroscópicas de los materiales ferromagnéticos y fcrrimagnéticos son similares; la distinción radica en la fuente de los momentos magnéticos netos. Los principios de ferrimagnetismo se ilustran con las ferritas cúbicas.[2] Estos materiales iónicos pueden ser representados por la fórmula química $MFe_2O_4$, en la que M representa uno de varios elementos metálicos posibles. La ferrita prototipo es $Fe_3O_4$ (la magnetita mineral), denominada en ocasiones como piedra imán.

ferrimagnetismo

La fórmula $Fe_3O_4$ se puede escribir como $Fe^{2+}$ $O^{2-}$-$(Fe^{3+})2$ $(O^{2-})_5$, en la que los iones Fe existen en ambos estados de valencia (+2 y +3) en la proporción de 1:2. Existe un momento magnético neto de espín para cada ion $Fe^{2+}$ y $Fe^{3+}$, que corresponde a 4 y 5 magnetones Bohr, respectivamente, para los dos tipos de iones. Por otra parte, los iones $O^{2-}$ son magnéticamente neutros. I lay interacciones de espín de acoplamiento antiparalelo entre los iones Fe, similares en carácter al antiferromagnetismo. Sin embargo, el momento neto fcrrimagnético surge de la cancelación incompleta de momentos de espín.

[2]Ferrita, en sentido magnético, no debe confundirse con la ferrita-a del hierro (Sección 11.18). En este capítulo, el término ferrita indica el cerámico magnético.

ferrita

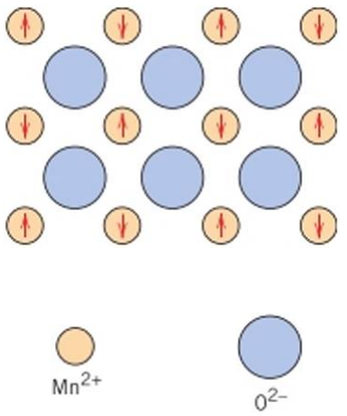



Figura 21.8 Representación esquemática de la alineación antiparalela de los momentos magnéticos de espín para el óxido de manganeso antiferromagnético.

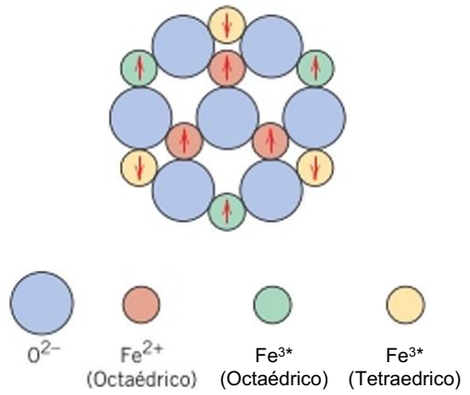



Figura 21.9 Diagrama esquemático que representa la configuración del momento magnético de espín para iones $Fe^{2'}$ y Fe' en $Fe_3O_4$. (Adaptación de Richard A. Flinn y Paul K. Trojan, *Engineering Materials and Their Applications,* 4ª edición. Copyright © 1990 por John Wiley & Sons. Inc. Reproducción autorizada por John Wiley & Sons, Inc.).

Las ferritas cúbicas tienen estructura cristalina de espinela inversa, de simetría cúbica y similar a la estructura de espinela (Secciones 4.9 y 4.17). Se puede considerar que la estructura cristalina de espinela inversa se genera por el apilamiento compacto de planos de iones $O^2$ . Una vez más, hay dos tipos de posiciones que pueden ser ocupadas por los cationes de hierro (Figura 4.26). Por un lado, el número de coordinación es 4 (coordinación tetraèdrica), de modo que cada ion Fe está rodeado por cuatro de oxígeno como vecinos más cercanos. Por el otro, el número de coordinación es 6 (coordinación octaédrica). Con esta estructura de espinela inversa, la mitad de los iones trivalentes ($Fe^3$ ) están situados en posiciones octaédricas y la otra mitad en posiciones tetraédricas. Los iones divalcntcs $Fe^{2*}$ están todos situados en posiciones octaédricas. El factor critico es la disposición de los momentos de espín de los iones de Fe, como se representa en la Figura 21.9 y en la Tabla 21.3. Los momentos de espín de todos los iones $Fe^3$ en las posiciones octaédricas están alineados paralelamente entre ellos; sin embargo, están dirigidos en sentido opuesto a los iones $Fe^3$ dispuestos en las posiciones tetraédricas, que también están alineados. Esto resulta del acoplamiento antiparalclo de los iones de hierro adyacentes. Por tanto, los momentos de giro de todos los iones $Fe^v$ se cancelan entre sí y no contribuyen a la magnetización del sólido. Todos los iones $Fe^2$ tienen sus momentos alineados en la misma dirección; este momento total es responsable de la magnetización neta (Tabla 21.3). Por tanto, la magnetización de saturación de un sólido ferrimagnético se puede calcular a partir del producto del momento magnético neto de cada ion $Fe^2$ y el número de iones $Fe^{2*}$; esto corresponde a la alineación mutua de los momentos magnéticos de todos los iones $Fe^2$ en la muestra de $Fe_3O_4$.

Tabla 21.3 Distribución de momentos magnéticos de espín en iones $Fe^{2*}$ y $Fe^{3*}$ de la celda unidad de $Fe_3O_4$[a]

| Catión | Posición reticular octaédrica | Posición reticular tetraedrica | Momento magnético neto |
|---|---|---|---|
| Fe3+ | T ? T T<br>T 111 | lili<br>-1′ i -1′ 1 | Cancelación completa |
| Fe2* | T T 11<br>T ? T T | — | t T T T<br>tTtf |

"Cada flecha representa la orientación del momento magnético para uno de los cationes.

**Tabla 21.4**
Momento magnético neto para seis cationes

| Catión | Momento magnético de espín neto (Magnetones de Bohr) |
|---|---|
| $Fe^{3+}$ | 5 |
| $Fe^{2+}$ | 4 |
| $Mn^{2'}$ | 5 |
| $Co^{2+}$ | 3 |
| $Ni^{24-}$ | 2 |
| $Cu^{2+}$ | 1 |

Las ferritas cúbicas que tienen otras composiciones se pueden producir mediante la adición de iones metálicos que sustituyen a algunos de los iones hierro en la estructura cristalina. Una vez más, a partir de la fórmula química de la ferrita M O -$(Fe')_2(O^2)_3$, aquí $M^{2'}$, además de $Fe^{2'}$, puede representar iones divalentes como $Ni^{2'}$, $Mn^{2'}$, $Co^2$ y $Cu^{2'}$, cada uno de los cuales posee un momento magnético neto de espín diferente de 4 (algunos se enumeran en la Tabla 21.4). Por tanto, mediante el ajuste de la composición, se pueden producir compuestos de ferrita que tienen una gama de propiedades magnéticas. Por ejemplo, la ferrita de níquel tiene la fórmula $NiFe_2O_4$. También se pueden producir otros compuestos que contienen mezclas de dos iones metálicos divalentes tales como (Mn, Mg)$Fe_2O_4$, en el que la relación $Mn^{2'}$ : $Mg^2$ puede variar; éstos compuestos se denominan *ferritas mixtas.*

Además de las ferritas cúbicas, hay otros materiales cerámicos también ferrimagnéticos, c incluyen ferritas hexagonales y granates. Las ferritas hexagonales tienen una estructura cristalina similar a la estructura cristalina de espinela inversa, con simetría hexagonal en lugar de cúbica. La fórmula química para estos materiales puede ser representada por $AB|_2O|9$, en la que A es un metal divalente, como bario, plomo o estroncio, y B es un metal trivalente, como aluminio, galio, cromo o hierro. Los dos ejemplos más comunes de ferritas hexagonales son $PbFe_{12}O_{19}$ y $BaFe_{12}O!_9$.

Los granates tienen una estructura cristalina muy complicada, que puede representarse por la fórmula general $M_3Fe_5O!_2$; aquí, M representa un ion de tierras raras, como samario, europio, gadolinio o ytrio. Los granates de hierro e ytrio (YjFejO^), a veces denominados YIG, son los materiales más comunes de este tipo.

La magnetización de saturación en los materiales ferrimagnéticos no es tan elevada como en los fcrromagnéticos. Sin embargo, las ferritas, siendo materiales cerámicos, son buenos aislantes eléctricos. Para algunas aplicaciones magnéticas, como transformadores de alta frecuencia, es deseable una baja conductividad eléctrica.

*Autoevaluación 21.1* Indicar las principales similitudes y diferencias entre materiales ferromagnéticos y ferrimagnéticos.

*Autoevaluación 21.2* ¿Cuál es la diferencia entre la estructura cristalina de la espinela y de la espinela inversa? *Sugerencia:* Consultar las Secciones 4.9 y 4.17.

(Respuesta en w w w.rc\crtc.com/micrositcs/callister2c).

## PROBLEMA RESUELTO 21.2

### Determinación de la magnetización de saturación de $Fe_3O_4$

Calcular la magnetización de saturación de $Fe_3O_4$, si cada celda cúbica unitaria contiene 8 iones $Fe^2$ y 16 iones $Fe^3$ y la longitud de arista de la celda unitaria es igual a 0,839 nm.

***Solución***

Este problema se resuelve de una manera similar al Problema Resuelto 21.1, excepto en que el cálculo base es por celda unitaria en lugar de por átomo o ion.

Magnetización de saturación para un material ferri magnético ($Fe_3O_4$)

La magnetización de saturación es igual al producto del número $N'$ de magnetoncs de Bohr por metro cúbico de $Fe_3O_4$ y el momento magnético por magnetón de Bohr $/z_B$,

$$M, = /V>_B \qquad (21.11)$$

Cálculo del número de magnetoncs de Bohr por celda unitaria

Ahora, TV'es sólo el número de magnetones de Bohr por celda unitaria $w_B$ dividido por el volumen de la celda unidad $L_c$, o

$$yV21.12) \qquad — = ')$$

Una vez más, la magnetización neta proviene sólo de los iones Fe[2] '. Dado que hay 8 iones $Fe^2$ por celda unitaria y 4 magnetones de Bohr por cada ion $Fe^{2'}$, $n_{ti}$ es igual a 32. Además, la celda unitaria es un cubo y $V_c = a\backslash$ siendo $a$ la longitud de la arista de la celda unitaria. Por tanto,

$$M_S = \frac{WR/'B}{} \qquad (21\text{-}13)$$

$$\frac{(32 \text{ magnetoncs de Bohr/celda unitaria})(9{,}27 \times 10^{24} \text{ A}''\text{m}^2/\text{magnetón de Bohr})}{(0{,}839 \times 10^{9} \text{ m}^4)^3/\text{celda unitaria}}$$

$$= 5{,}0 \times 10^{5} \text{ A/m}$$

## 1 EJEMPLO DE DISEÑO 21.1

### Diseño de un material magnético de ferrita mixta

Diseñar un material magnético de ferrita mixta cúbica con una magnetización de saturación de $5{,}25 \times 10^{-}$ A/m.

### *Solución*

Según el Problema Resuelto 21.2, la magnetización de saturación de $Fe_3O_4$ es de 5,0 x 10' A/m. Con el fin de aumentar la magnitud de es necesario reemplazar una fracción de iones $Fe^2$ con un ion metálico divalente que tenga un mayor momento paramagnético (como p. ej. $Mn^{2+}$). Según los datos de la Tabla 21.4, hay 5 magnetoncs de Bohr/ion $Mn^2$ en comparación con los 4 magnetoncs de Bohr/ion $Fe^{2+}$. En primer lugar se utiliza la Ecuación 21.13 para calcular el número de magnetones de Bohr por celda unitaria ($n_B$), suponiendo que la adición de Mn no varía la longitud de arista de la celda unitaria (0,839 nm). Por tanto,

$$"B = \frac{}{Z'B}$$

$$\frac{(5{,}25 \times 10'\text{A/m})(0{,}839 \times 10^{9} \text{ m})^3/\text{celda unitaria}}{9{,}27 \times 10^{24} \text{ A* m}^2/\text{magnetón de Bohr}}$$

$$= 33{,}45 \text{ magnetón de Bohr/celda unitaria}$$

Si x representa la fracción de $Mn^2$ que sustituye $Fe^2$ ', el resto no sustituido de la fracción de $Fe^2$ es igual a (1 - x). Por otra paite, dado que se cuenta con 8 iones divalentes por celda unitaria, se puede escribir la siguiente expresión:

$$8[5x + 4(1 - x)] = 33{,}45$$

lo que conduce ax = 0,181. Así, si un 18,1% de los iones $Fe^2$ del $Fe_3O_4$ se sustituyen por $Mn^{2'}$, la magnetización de saturación se incrementará hasta $5{,}25 \times 10^5$ A/m.

## 21.6 INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA EN EL COMPORTAMIENTO MAGNÉTICO

La temperatura puede influir también en las características magnéticas de los materiales. Es preciso recordar que al elevar la temperatura de un sólido aumenta la magnitud de las vibraciones térmicas de los átomos y los momentos magnéticos atómicos pueden girar libremente; por tanto, un aumento de la temperatura, incrementa la agitación térmica de los átomos y tiende a desalinear las direcciones de algunos momentos.

Para los materiales ferromagnéticos, antiferromagnéticos y ferrimagnéticos, los movimientos térmicos atómicos contrarrestan las fuerzas de acoplamiento entre los dipolos atómicos adyacente, produciendo cierta desalineación dipolar, independientemente de si hay campo externo aplicado. Esto produce una disminución en la magnetización de saturación tanto para materiales ferromagnéticos como para ferrimagnéticos. La magnetización de saturación es máxima a 0 K, temperatura a la cual las vibraciones térmicas son mínimas. Con el aumento de la temperatura, la magnetización de saturación disminuye gradualmente y luego cae bruscamente a cero en el punto denominado **temperatura de Curie** 7^.. El comportamiento de magnetización-temperatura para hierro y $Fe_3O_4$ está representado en la Figura 21.10. A $T_c$, las fuerzas de acoplamiento de espín mutuo están completamente anuladas, de manera que, para temperaturas superiores a 7^., tanto los materiales ferromagnéticos como los ferrimagnéticos, son paramagnéticos. La magnitud de la temperatura de Curie varía de un material a otro; por ejemplo, para hierro, cobalto, níquel y $Fe_3O_4$, los valores respectivos son 768 °C, 1120 °C, 335 °C y 585 °C.

temperatura de Curie

El antiferromagnetismo también se ve afectado por la temperatura; este comportamiento desaparece a la llamada *temperatura de Néel.* A temperaturas por encima de este punto, los materiales antiferromagnéticos se convierten también en paramagnéticos.

*Autoevaluación 21.3* Explicar por qué un imán permanente que cae al suelo en repetidas ocasiones se desmagnetiza.

(Respuesta en www.reverte.com microsites callister2c).

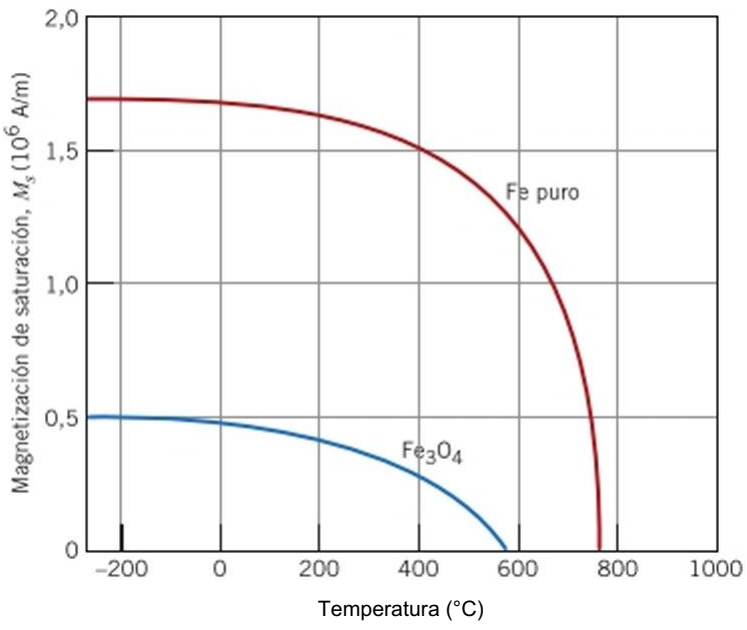



**Figura 21.10** Representación gráfica de la magnetización de saturación frente a la temperatura para hierro y $Fe_3O_4$. [Adaptación de J. Smit y H. P. J. Wijn, *Ferrites.* Copyright © 1959 por N. V. Philips Glocilampenfabrickcn, Eindhoven (Holanda). Reproducción autorizada].

## 21.7 DOMINIOS E HISTÉRESIS

Cualquier material ferromagnético o ferrimagnético a una temperatura por debajo de $T_c$ se compone de regiones tridimensionales de pequeño volumen en las que hay una alineación mutua en la misma dirección de todos los momentos dipolarcs magnéticos, como se ilustra en la Figura 21.11. Estas regiones se denominan *dominios,* y cada uno está magnetizado hasta condiciones de saturación. Los dominios adyacentes están separados por paredes o límites de dominio a través de los cuales la dirección de magnetización cambia gradualmente (Figura 21.12). Normalmente, ios dominios son microscópicos en tamaño y, para una muestra policristalina, cada grano puede contener más de un dominio. Por consiguiente, en una pieza macroscópica de material, hay un gran número de dominios y todos pueden tener diferentes orientaciones de magnetización. La magnitud del campo Af para todo el sólido es la suma vectorial de las magnetizaciones de todos los dominios, ponderando la contribución de cada dominio según su fracción de volumen. Para una muestra no magnetizada, el vector suma ponderada de las magnetizaciones de todos los dominios es cero.

En el caso de materiales fcrromagnéticos y fcrrimagnéticos, la densidad de flujo $B$ y el campo de intensidad $H$ no son proporcionales. Si el material inicialmente no está magnetizado, entonces $B$ varía como una función de $H,$ como se muestra en la Figura 21.13. La cun a comienza en el origen y, a medida que $H$ aumenta, el valor del campo $B$ se va incrementando lentamente, más rápido a continuación y, finalmente, se estabiliza y pasa a ser independiente de //. Este valor máximo de $B$ es la densidad de flujo de saturación $B_s,$ y la magnetización correspondiente es la magnetización de saturación mencionada anteriormente. Puesto que la permeabilidad // de la Ecuación 21.2 es la pendiente de la cuna de $B$ frente a $H,$ en la Figura 21.13 se aprecia que la permeabilidad depende de $H.$ En

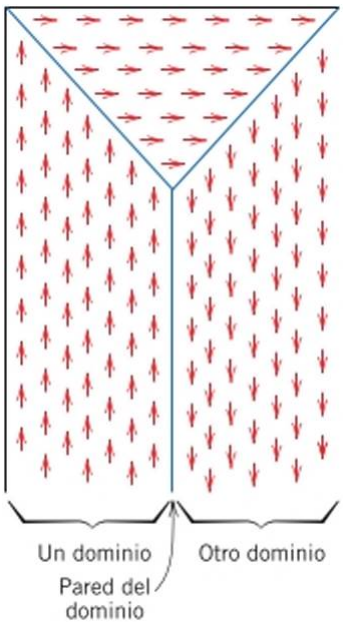



Figura 21.11 Ilustración esquemática de los dominios en un material ferromagnético o ferrimagnético; las flechas representan los dipolos magnéticos atómicos. Dentro de cada dominio, todos los dipolos están alineados, mientras que la dirección de alineación varía de un dominio a otro.

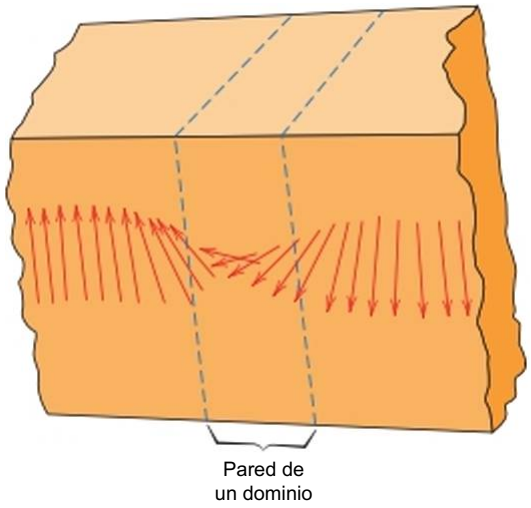



Figura 21.12 Variación gradual en la orientación de un dipolo magnético a través de la pared de un dominio. (De W. D. Kingery, H. K. Bowen y D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics,* 2ª edición. Copyright © 1976 por John Wiley & Sons, New York. Reproducción autorizada por John Wiley & Sons, Inc.).

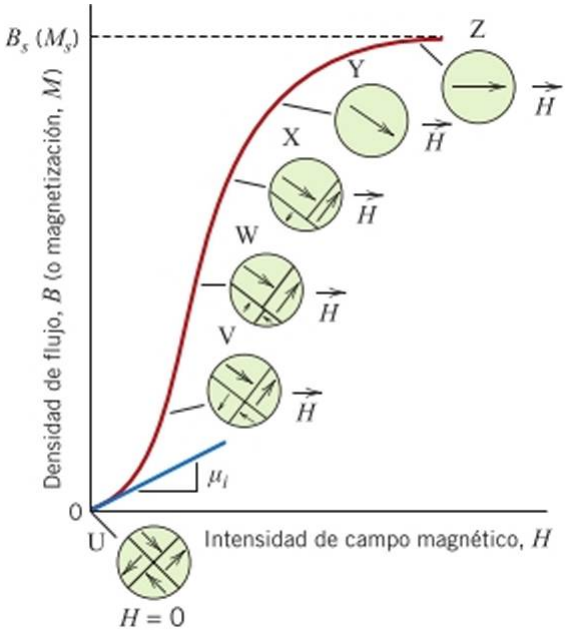
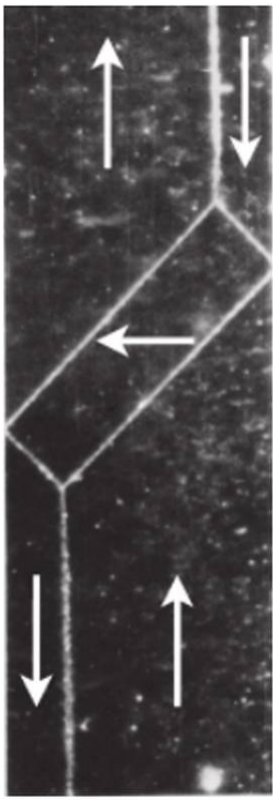



Figura 21.13 Comportamiento de 5 frente a // para un material ferromagnético o ferrimagnético inicialmente desmagnetizado. Se representan las configuraciones de los dominios durante diversas etapas de la magnetización. También se indican la densidad de flujo de saturación $B''$ la magnetización de saturación $M_s$ y la permeabilidad inicial $fi¡$. (Adaptación de O. H. Wyatt y D. Dew-Hughes, *Metals, Ceramics and Polymers,* Cambridge University Press, Cambridge, 1974. Reproducción autorizada por Cambridge University Press).



Cortesia de General Electric Research Laboratory

Fotomicrografía que muestra la estructura de dominios de un monocristal de hierro (las Hechas indican las direcciones de magnetización).

ocasiones, la pendiente de la cun a *B* frente a *H* en *H* = 0 se especifica como una propiedad del material, denominada *permeabilidad inicial p,* (Figura 21.13).

A medida que se aplica un campo 7/, los dominios cambian de forma y tamaño por el movimiento de sus paredes. Las estructuras de dominio están representadas esquemáticamente en varios puntos (designados de la *U* a la Z) a lo largo de la curva de *B* frente a *H* de la Figura 21.13. Inicialmente, los momentos de los dominios constituyentes están orientados al azar de manera que no existe un campo neto de *B* o Af (punto inicial *U),* A medida que se aplica el campo externo, los dominios que están orientados en direcciones favorables al campo aplicado (o casi alineadas con él) crecen a expensas de los que están orientados desfavorablemente (puntos *V* a *X).* Este proceso continúa con el aumento de la intensidad de campo hasta que la muestra macroscópica se convierte en un único dominio, casi alineado con el campo (punto *Y).* La saturación se alcanza cuando este dominio, por medio de la rotación, se orienta con el campo *H* (punto final Z).

A partir de la condición de saturación (punto *S.* Figura 21.14) a medida que el campo // se reduce debido a la inversión de su dirección, la cuna no regresa sobre su trayectoria original, sino que se produce un efecto de histéresis en el que el campo *B* está por detrás del campo *H* aplicado, o disminuye a un ritmo menor. Cuando el campo *H* vale cero (punto *R* en la cuna), existe un campo *B* residual llamado remanencia, o *densidad de flujo remanente, B,,* y el material permanece magnetizado en ausencia de un campo externo *H.*

El comportamiento de histéresis y la magnetización permanente pueden explicarse por el movimiento de paredes de dominio. Tras la inversión de la dirección del campo de la saturación (punto S, Figura 21.14), se modifica el proceso de variación de la estructura de dominios. En primer lugar, hay una rotación del dominio único con la inversión del campo. A continuación, los dominios con momentos magnéticos alineados con el nuevo campo, crecen a expensas de los antiguos dominios. La resistencia al movimiento de paredes de dominio que se produce en respuesta al aumento del campo magnético en la dirección opuesta es crucial en esta etapa. Esta resistencia explica el desfase de *B* con *H,* o la histéresis. Cuando el campo aplicado llega a cero, todavía hay una cierta fracción de volumen neta de dominios orientados en la dirección anterior, lo que explica la existencia de la remanencia $B_r$.

histéresis

remanencia

coercitividad

Para reducir a cero el campo *B* dentro de la muestra (punto C, Figura 21.14), se debe aplicar un campo // de magnitud $-H_c$ en una dirección opuesta a la del campo original; $H_c$ se define como coercitividad *o fuerza coercitiva.* Al continuar aplicando el campo en la dirección opuesta, como se indica en la figura, finalmente se alcanza la saturación en el sentido opuesto, correspondiente al punto S'. Una segunda inversión del campo hasta el punto de la saturación inicial (punto *S)* completa el ciclo de histéresis simétrico y también produce tanto una remanencia negativa *(~B,)* como una coercitividad positiva (+//< ).

La curva *B* frente a // en la Figura 21.14 representa un ciclo de histéresis llevado a la saturación. Desde luego, no es necesario aumentar el campo *H* hasta la saturación antes de invertir su dirección; en la Figura 21.15, el ciclo *NP* es una curva de histéresis correspondiente a valores inferiores a la saturación. Además, es posible invertir la dirección del campo en cualquier punto a lo largo de la cun a y generar otros ciclos de histéresis. Uno de estos ciclos de histéresis se indica en la curva de saturación de la Figura 21.15: para el ciclo ¿Af, el campo *H* se invierte a cero. Un método para desmagnetizar un imán ferromagnético o ferrimagnético es haciendo que éste complete ciclos repetidamente en un campo *H* que alterna su dirección y disminuye en magnitud.

En este punto es instructivo comparar los comportamientos *B* frente a // de materiales paramagnéticos, diamagnéticos, ferrimagnéticos y fcrromagnéticos, como se muestra en la Figura 21.16. La linealidad de los materiales paramagnéticos y diamagnéticos puede observarse en el recuadro insertado, mientras que el comportamiento de un material ferromagnético/ferrimagnético típico es no lineal. Por otra parte, la razón de clasificar los materiales paramagnéticos y diamagnéticos como materiales no magnéticos se verifica mediante la comparación de las escalas *B* en los ejes verticales de los dos gráficos para una intensidad de campo /7 de 50 A/m, los materiales ferromagnéticos/fcrrimagnéticos tienen una densidad de flujo del orden de 1,5 tesla, mientras que en los paramagnéticos y diamagnéticos es del orden de 5 x $10^{-5}$ tesla.

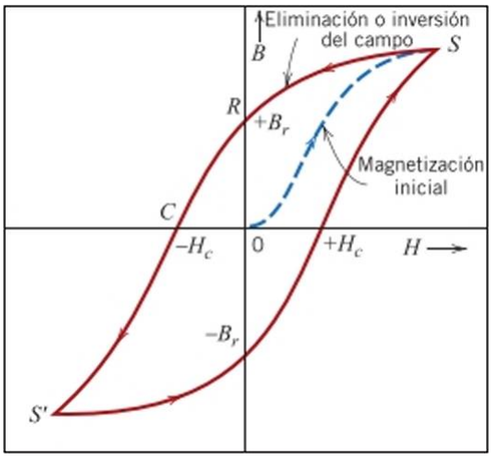



Figura 21.14 Densidad de flujo magnético frente a la intensidad del campo magnético, para un material ferromagnético sometido a saturaciones en ambas direcciones (puntos 5 y ■S"). El ciclo de histéresis está representado por la curva continua; la curva de trazos indica la magnetización inicial. También se indican la remanencia *B,* y la fuerza coercitiva $H_c$.

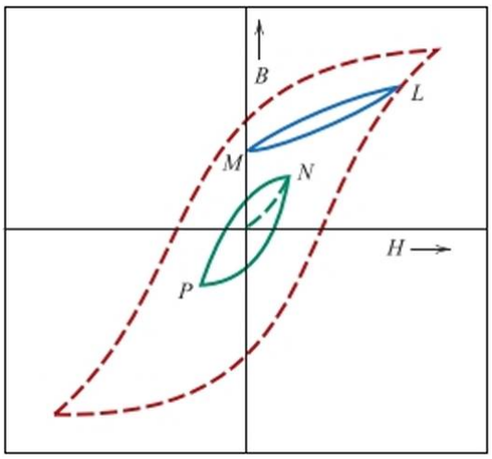


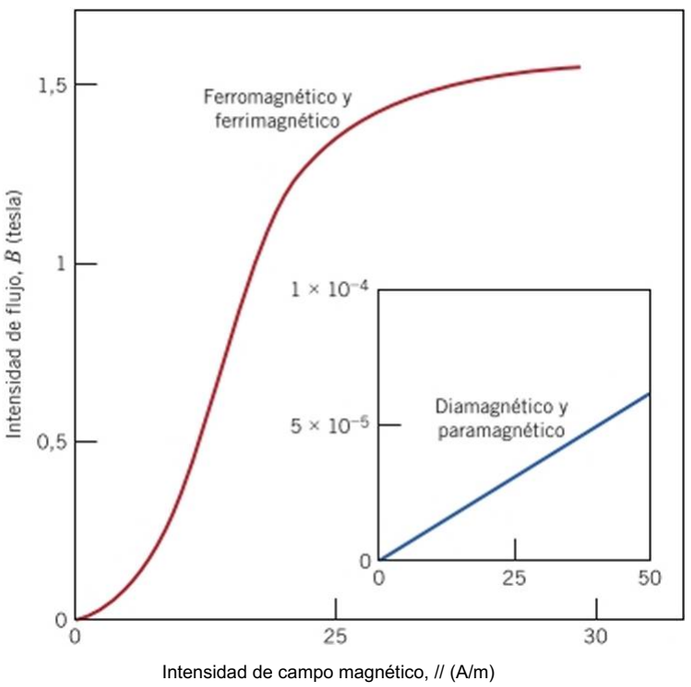

Figura 21.15 Ciclo de histéresis sin alcanzar la saturación (curva *NP)* dentro del ciclo de saturación para un material ferromagnètico. La curva *LM* indica el comportamiento *B-H* para la inversión del campo en condiciones de no saturación.

*Autoevaluación 21.4* Esbozar esquemáticamente, en un solo gráfico, el comportamiento de *B* frente a // para un material ferromagnético (a) aOK, (b) a una temperatura justo por debajo de su temperatura de Curie y (c) a una temperatura justo por encima de su temperatura de Curie. Explicar brevemente por qué estas curvas tienen formas diferentes.

*Autoevaluación 21.5* Esbozar esquemáticamente el comportamiento de histéresis para un material ferromagnético que se desmagnetiza gradualmente en un campo que alterna cíclicamente la dirección y disminuye en magnitud *H.*

(Respuesta en www.reverte.com/microsites/callister2e).

Figura 21.16 Comparativa de comportamientos *B* frente a *H* para materiales ferromagnético/ferrimagnético y (en el recuadro) diamagnético/paramagnético. En materiales que experimentan sólo comportamiento diamagnético/paramagnético. se generan campos *B* extremadamente pequeños; por este motivo se clasifican como no magnéticos.



## 21.8 ANISOTROPÍA MAGNÉTICA

Las curvas de histéresis magnética comentadas en la Sección 21.7 tienen diferentes formas dependiendo de varios factores: (1) si la muestra es monocristalina o policristalina; (2) si es policristalina, si hay alguna orientación preferente de los granos; (3) la presencia de poros o partículas de segunda fase; y (4) otros factores tales como la temperatura y, si se aplica una tensión mecánica, el estado de tensión.

Por ejemplo, la cun a de $B$ (o A/) frente a $H$ de un monocristal de material ferromagnctico depende de su orientación cristalográfica respecto a la dirección del campo aplicado //. Este comportamiento se muestra en la Figura 21.17 para monocristalcs de níquel (FCC) y hierro (BCC), donde se aplica el campo de magnetización en las direcciones cristalográficas [100], [110] y [111], y en la Figura 21.18 para el cobalto (HCP) en las direcciones [0001] y [1010]/[! 120]. Esta dependencia del comportamiento magnético respecto a la orientación cristalográfica se denomina *anisotropía magnética* (o *anisotropía magnetocristaliná).*

Para cada uno de estos materiales, hay una dirección cristalográfica en la que la magnetización es más fácil; es decir, la saturación (de A/) se consigue con un campo $H$ más bajo, y se denomina dirección de *fácil magnetización.* Por ejemplo, para Ni (Figura 21.17) esta dirección es [111] en la medida en que la saturación se produce en el punto A; para las orientaciones [110] y [100], los puntos de saturación corresponden, respectivamente, a los puntos B y C. En consecuencia, las direcciones de fácil magnetización de Fe y Co son [100] y [0001], respectivamente (Figuras 21.17 y 21.18). A la inversa, una dirección cristalográfica *dura* es esa dirección en la cual la magnetización de saturación es más difícil; estas direcciones duras, o difíciles, para Ni, Fe y Co son [100], [111] y [10l0]/[l 120].

Como se comenta en la Sección 21.7, los puntos indicados en la Figura 21.13 representan configuraciones de dominio en las diversas etapas a lo largo de la curva de $B$ (o $M$) frente a $H$ durante la magnetización de un material ferromagnético/ferrimagnético. Aquí, cada una de las flechas representa un dominio de dirección de fácil magnetización; los dominios cuyas direcciones de fácil magnetización están más estrechamente alineadas con el campo $H$ crecen a expensas de los demás dominios, que disminuyen (puntos V a X). Además, la magnetización del dominio único en el punto Y también corresponde a una dirección fácil. La saturación se consigue cuando la dirección de este dominio rota desde la dirección de fácil magnetización a la dirección del campo aplicado (punto Z).

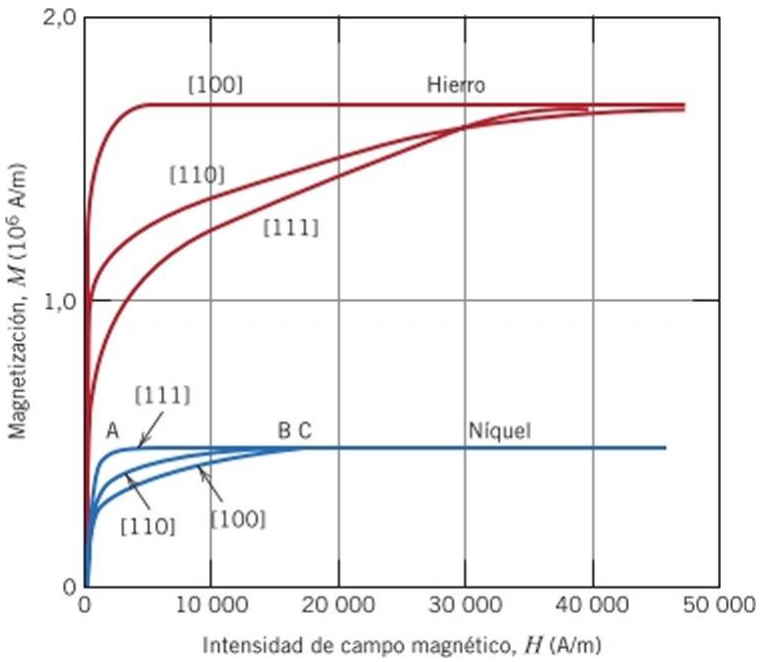



Figura 21.17 Curvas de magnetización para hierro y níquel monocristalinos. En ambos casos se generan curvas distintas cuando se aplica un campo magnético en cada una de las direcciones cristalográficas [100], [110] y [111]. [Adaptación de K. Honda y S. Kaya, "On the Magnetisation of Single Crystals of Iron," Sci. *Rep. Tohoku Univ.*. 15, 721 (1926); y de S. Kaya, "On the Magnetisation of Single Crystals of Nickel," *Sei. Rep. Tohoku Univ.,* 17, 639 (1928)].

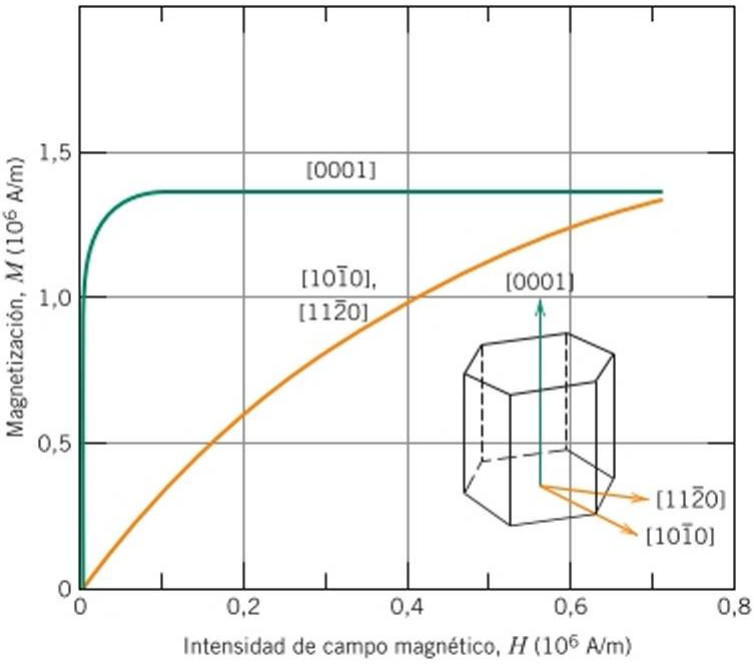



Figura 21.18 Curvas de magnetización para monocristales de cobalto. Las curvas se han generado por aplicación de un campo magnético en las direcciones cristalográficas [0001] y [1010]/[! 120]. [Adaptación de S. Kaya, "On the Magnetisation of Single Crystals of Cobalt," *Sci. Rep. Tohoku Univ.,* 17. 1157 (1928)].

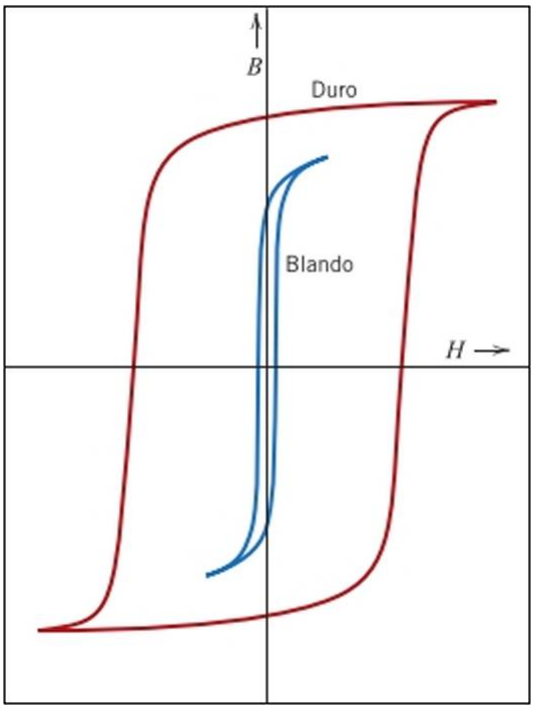



Figura 21.19 Curvas esquemáticas de magnetización para materiales magnéticos blandos y duros. (De K.. M. Ralis, T. IL Courtney y J. Wulff, *Introduction to Materials Science and Engineering.* Copyright © 1976 por John Wiley & Sons, New York. Reproducción autorizada por John Wiley & Sons. Inc.).

## 21.9 MATERIALES MAGNÉTICOS BLANDOS

El tamaño y la forma de la curva de histéresis para materiales ferromagncticos y ferrimagnéticos son de gran importancia a nivel práctico. El área de un ciclo representa la perdida de energía magnética por unidad de volumen de material por ciclo de magnetización-desmagnetización; esta pérdida de energía se manifiesta en forma de calor que se genera dentro de la muestra magnética y puede aumentar su temperatura.

material magnético blando

Tanto los materiales ferromagnéticos como los ferrimagnéticos se clasifican como blandos o duros en base a sus características de histéresis. Los materiales magnéticos blandos se usan en dispositivos sometidos a campos magnéticos alternos en los cuales las pérdidas de energía deben ser bajas; un ejemplo conocido es el de los núcleos de transformador. Por esta razón, el área relativa dentro del ciclo de histéresis debe ser reducida y estrecha (Figura 21.19). En consecuencia, un material magnético blando debe tener inicialmente una alta permeabilidad y una cocrcitividad baja. Un material con estas propiedades puede alcanzar su condición de saturación de magnetización con un campo aplicado relativamente bajo (es decir, puede ser magnetizado y desmagnetizado fácilmente) y aun así tener bajas pérdidas de energía de histéresis.

El campo de magnetización o de saturación está determinado sólo por la composición del material. Por ejemplo, en ferritas cúbicas, la sustitución de un ion de metal divalente, como $Ni^{2}$' por $Fe^{2}$ en $FeO\text{-}Fe_2O_3$, cambia la magnetización de saturación. Sin embargo, la susceptibilidad y la cocrcitividad (/$7_C$). que también influyen en la forma de la curva de histéresis, son sensibles a las variables estructurales, más que a la composición. Por ejemplo, un valor bajo de cocrcitividad corresponde al movimiento fácil de paredes de dominio en respuesta a los cambios magnitud y/o dirección del campo magnético. Los defectos estructurales. como partículas de una fase no magnética o poros en el material magnético, tienden a restringir el movimiento de paredes de dominio y, por tanto, a aumentar la cocrcitividad. Por consiguiente, un material magnético blando debe estar libre de defectos estructurales de este tipo.

## CONTENIDOS INNOVADORES

### *Aleación de hierro-silicio para núcleos de transformador*

Como se indica en esta sección, los núcleos de transformador requieren del uso de materiales magnéticos blandos, que son fácilmente magnetizados y desmagnetizados (y también tienen resistividades eléctricas relativamente altas). Una aleación usada habitualmente en esta aplicación es la aleación de hierro-silicio de la Tabla 21.5 (97% Fe-3% Si en peso). Los monocristales de esta aleación son magnéticamente anisotrópicos, como lo son también los monocristales de hierro (comentado anteriormente). En consecuencia, las pérdidas de energía de los transformadores podrían minimizarse si sus núcleos se fabricasen con monocristales, de manera que una dirección de tipo [100] (dirección de fácil magnetización. Figura 21.17) se orientase paralelamente a la dirección de un campo magnético aplicado; esta configuración para un núcleo de transformador está representada esquemáticamente en la Figura 21.20. Desafortunadamente, los monocristales son costosos de preparar y, por tanto, esta situación es poco práctica desde el punto de vista económico. Una alternativa más atractiva, usada comercialmente, consiste en fabricar núcleos con láminas policristalinas de esta aleación que son anisotrópicas.

En materiales policristalinos, los granos a menudo se orientan al azar, con el resultado de propiedades isotrópicas (Sección 3.10). Sin embargo, una manera de desarrollar anisotropía en metales policristalinos es mediante deformación plástica, por ejemplo laminación (Sección 17.2, Figura 17.2/?); esta técnica de laminación se utiliza para fabricar láminas de núcleos de transformador. Una lámina plana sometida a laminación se dice que tiene *textura de laminado,* indicando que hay una orientación cristalográfica preferente de los granos. En este tipo de textura, durante la operación de laminado, un determinado plano cristalográfico (M/) se alinea paralelamente (o casi) a la superficie de la lámina y, además, una dirección [uvw] de ese plano adopta una orientación paralela (o casi) a la dirección de laminado. Así, la textura de laminado se indica con la combinación plano-dirección (MZ)[wwv■]. Para aleaciones cúbicas centradas en el cuerpo (que incluye la aleación de hierro-silicio mencionada anteriormente), la textura de laminación es del tipo (11 ())[()() I ], que está representada esquemáticamente en la Figura 21.21. Por lo tanto, los núcleos de transformador de esta aleación de hierro-silicio se fabrican de modo que la dirección de laminación de las planchas (correspondiente a una dirección de tipo [001 ] para la mayoría de los granos) está alineada paralelamente a la dirección del campo magnético aplicado. ’

Las características magnéticas de esta aleación se pueden mejorar a través de una serie de deformaciones y procedimientos de tratamiento térmico que producen una textura (100)[001 ].

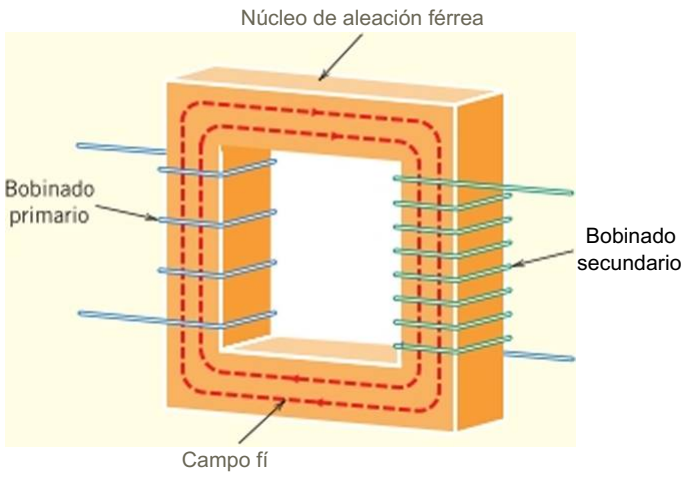



Figura 21.20 Diagrama esquemático del núcleo de un transformador, incluyendo la dirección del campo *B* generado.

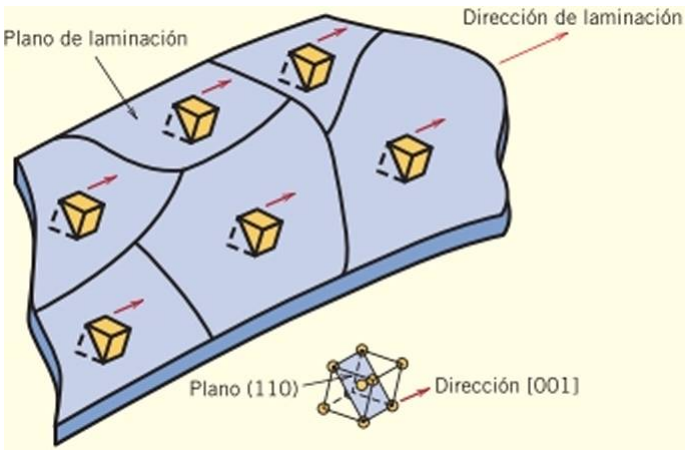



Figura 21.21 Representación esquemática de la textura de laminación (110)[001 ] para hierro con estructura cúbica centrada en el cuerpo.

[3]En el caso de metales y aleaciones cúbicos centrados en el cuerpo, las direcciones [100] y [001] son equivalentes (Sección 3.6), es decir, ambas son direcciones de magnetización fácil.

Tabla 21.5 Propiedades típicas de varios materiales magnéticos blandos

| Material | Composición (% peso) | Permeabilidad relativa inicial $p_{,}$ | Densidad de flujo de saturación $B_s$ 1 tesla (gauss)] | Pérdidas de histéresis/ciclo \|J/ni' (erg/cm')\| | Resistividad $p$ (ÍTm) |
|---|---|---|---|---|---|
| Lingote de hierro comercial | 99,95 Fe | 150 | 2,14(21400) | 270 (2700) | 1,0 x 10 $^{7}$ |
| Hierro-silicio (orientado) | 97 Fe, 3 Si | 1400 | 2,01 (20100) | 40 (400) | 4,7 x 10 $^{7}$ |
| 45 Permalloy | 55 Fe, 45 Ni | 2500 | 1,60(16000) | 120 (1200) | 4,5 -- 10-’ |
| Supermalloy | 79 Ni, 15 Fe, 5 Mo, 0,5 Mn | 75000 | 0,80 (8000) | — | 6,0 x 10-’ |
| FeiToxcube A | 48 $MnFe_2O_4$, 52 $ZnFe_2O_4$ | 1400 | 0,33 (3300) | -40 (-400) | 2000 |
| FeiToxcube B | 36 $NiFe_2O_4$, 64 $ZnFe_2O_4$ | 650 | 0,36 (3600) | -35 (-350) | $10^7$ |

**Fuente:** Adaptación de *Metals Handbook: Properties and Selection: Stainless Steels, Tool Materials and Special-Purpose Metals,* Vol. 3, 9ª edición. D. Benjamin (Editor), 1980 Reproducción autorizada por ASM International. Materials Park. OH.

Otra propiedad que merece consideración de los materiales magnéticos blandos es la resistividad eléctrica. Además de las pérdidas de energía de histéresis descritas anteriormente, también pueden producirse pérdidas de energía a partir de las corrientes eléctricas inducidas en los materiales magnéticos por un campo magnético que varía en magnitud y dirección con el tiempo; tales corrientes se denominan *corrientes de Foucaidt* (o corrientes parásitas, o corrientes *eddy).* Es deseable minimizar estas pérdidas de energía en los materiales magnéticos blandos mediante el aumento de la resistividad eléctrica. Esto se logra en materiales ferromagnéticos formando aleaciones por solución sólida, como por ejemplo las aleaciones hierro-silicio o hierro-níquel. Las ferritas cerámicas se usan habitualmentc en aplicaciones que requieren materiales magnéticos blandos porque son materiales intrínsecamente aislantes eléctricos. Sin embargo su apiicabilidad es algo limitada, ya que sus valores de susceptibilidad son relativamente pequeños. Las propiedades de algunos materiales magnéticos blandos se muestran en la Tabla 21.5.

Las características de histéresis de los materiales magnéticos blandos se pueden mejorar en algunas aplicaciones mediante un tratamiento térmico adecuado en presencia de un campo magnético. Utilizando esta técnica, se puede conseguir un circuito de histéresis cuadrado, que es deseable en algunos amplificadores magnéticos y transformadores de pulsos. Además, los materiales magnéticos blandos se utilizan en generadores, motores, dinamos y circuitos de conmutación.

## 21.10 MATERIALES MAGNÉTICOS DUROS

**material magnético duro**

Los materiales magnéticos duros se utilizan en los imanes permanentes, que deben tener una alta resistencia a la desmagnetización. En términos de comportamiento de histéresis, un material magnético duro posee valores elevados de remanencia, coercitividad y densidad de flujo de saturación, así como una baja permeabilidad inicial y elevadas pérdidas de energía de histéresis. Las características de histéresis de los materiales magnéticos duros y blandos se comparan en la Figura 21.19. Las dos características más importantes relativas a las solicitudes de estos materiales, son la coercitividad y lo que se denomina *producto energético,* designado como $(BH)_{mÁK}$. Este valor $(BH)_{tniiK}$ corresponde a la zona del mayor rectángulo *B-H* que se puede construir en el segundo cuadrante de la curva de histéresis (Figura 21.22), cuyas unidades son kJ/m- (MGOe).[4] El valor del producto energético es

[4]MGOe se define como

$$\text{I MGOe} = 10^6 \text{ gauss-oersted}$$

La conversión de cgs-cmu a unidades del SI se logra mediante la relación

$$\text{I MGOe} = 7{,}96 \text{ kJ/m}^3$$

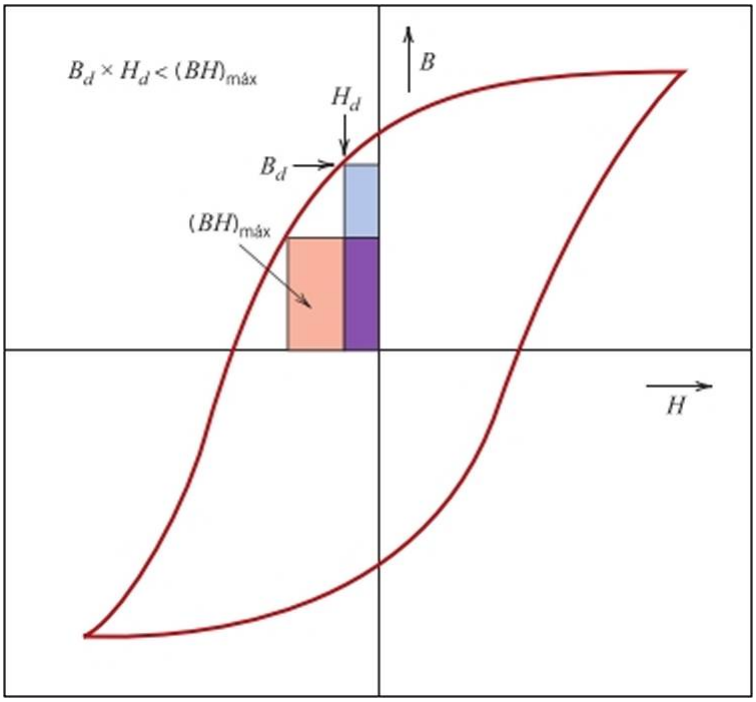



**Figura 21.22** Curva esquemática de magnetización con histéresis. En el segundo cuadrante se han dibujado dos rectángulos de productos de energía *B-H;* el área del rectángulo marcado $(BH)_{máx}$ es el mayor posible, incluso mayor que el área definida por

representativo de la energía necesaria para desmagnetizar un imán, es decir, cuanto mayor es el valor de $(Z?/f)_{máx}$, tanto más duro es el material en términos de sus características magnéticas.

El comportamiento de histéresis está relacionado con la facilidad con que se mueven las paredes de los dominios magnéticos; al impedir el movimiento de la pared del dominio, la coercitividad y la susceptibilidad aumentan, de modo que se requiere un campo externo grande para la desmagnetización. Además, estas características están relacionadas con la microcstructura del material.

*Autoevaluación 21.6* Es posible, por diversos medios (p. cj., alteración de la microcstructura y adición de impurezas) controlar la facilidad con que las paredes de dominio se mueven cuando el campo magnético varía en materiales ferromagnéticos y ferrimagnéticos. Dibujar esquemáticamente un ciclo de histéresis *B-H* para un material ferromagnético y superponer en este gráfico las alteraciones de ciclo que se producirían si se obstaculizase el movimiento de las paredes de dominio.

(Respuesta en wwvv.reverte.com microsites/callister2e).

## Materiales magnéticos duros convencionales

Los materiales magnéticos duros se clasifican en dos categorías principales: los de energía convencional y los de alta energía. Los materiales convencionales tienen valores de
que oscilan entre 2 y 80 kJ/m' (0,25 y 10 MGOe), e incluyen materiales ferromagnéticos, como imanes de aceros magnéticos, aleaciones cunife (Cu-Ni-Fe) y la aleación alnico (Al-Ni-Co), así como las ferritas hexagonales ($BaO\text{-}6Fe_2O_3$). En la Tabla 21.6 se presentan algunas propiedades críticas de diversos materiales magnéticos duros.

Los aceros magnéticos duros están normalmente aleados con tungsteno y/o cromo. Bajo condiciones de tratamiento térmico apropiadas, estos dos elementos se combinan fácilmente con el carbono del acero para formar partículas de precipitados de carburo de tungsteno y de carburo de cromo, que son especialmente eficaces en la obstrucción del movimiento de las paredes de dominio. Para las otras aleaciones, un tratamiento térmico adecuado induce la formación de partículas extremadamente pequeñas de hierro-cobalto dentro de una fase matriz no magnética.

Tabla 21.6 Propiedades típicas de varios materiales magnéticos duros

| Material | Composición (% peso) | Remanencia $B_r$ \|tesla (gauss)] | Coercitividad $H_c$ \|amp-vuelta/m (Oe)\| | (^^)máx \|kJ/m·' (MGOe)\| | Temperatura de Curie $r_{\mathcal{C}}$ (°C) | Resistividad $p$ (ft m) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Acero al tungsteno | 92,8 Fe, 6 W, 0,5 Cr, 0,7 C | 0,95 (9500) | 5900 (74) | 2,6 (0,33) | 760 | 3,0 x $10^{7}$- |
| Cunife | 20 Fe, 20 Ni, 60 Cu | 0.54 (5400) | 44000 (550) | 12 (1,5) | 410 | 1,8 x $10^{7}$- |
| Alnico 8 sinterizado | 34 Fe, 7 Al, 15 Ni, 35 Co, 4 Cu, 5 Ti | 0,76 (7600) | 125000 (1550) | 36 (4,5) | 860 | — |
| Ferrita 3 sinterizada | BaO-6$Fe_2O_3$ | 0,32 (3200) | 240000 (3000) | 20 (2,5) | 450 | ~$10^{4}$ |
| Cobalto-tierra rara 1 | SmCoj | 0,92 (9200) | 720000 (9000) | 170 (21) | 725 | 5,0 x $10^{7}$- |
| Neodimio-hierro-boro sinterizado | $Nd_2Fe!_4B$ | 1,16 (11600) | 848000 (10600) | 255 (32) | 310 | 1,6 x $10^{6}$- |

Fuente: Adaptación de *ASM Handbook,* vol. 2, *Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials,* Copyright© 1990 por ASM International. Reproducción autorizada por ASM International. Materials Park. OH.

## Materiales magnéticos duros de alta energía

Los materiales magnéticos permanentes que tienen productos energéticos superiores a, aproximadamente, 80 kJ/$m^3$(10 MGOe) se consideran dentro del grupo de alta energía. Recientemente se han desarrollado compuestos intermetálicos que tienen una gran variedad de composiciones, y los dos que se explotan comercialmente son $SmCo_5$ y $Nd_2Fe!_4B$. Sus propiedades magnéticas están también enumeradas en la Tabla 21.6.

### ¡manes de samarlo-cobalto

Los imanes de samario-cobalto, $SmCo_5$, forman parte de un grupo de aleaciones que son combinaciones de cobalto o hierro y un elemento ligero de las tierras raras; algunas de estas aleaciones presentan comportamiento magnético duro de alta energía, pero $SmCo_5$ es el único de importancia comercial. Los productos energéticos de estos materiales $SmCo_5$, que varían entre 120 y 240 kJ/$m^3$ (15 y 30 MGOe), son considerablemente mayores que los correspondientes a materiales magnéticos duros convencionales (Tabla 21.6); además, tienen coercitividades relativamente grandes. Para fabricar imanes $SmCo_5$se utilizan técnicas pulvimetalúrgicas. El material adecuadamente aleado se pulveriza hasta un tamaño suficientemente fino; las partículas de polvo se alinean usando un campo magnético externo y se compactan luego por presión hasta la forma deseada. La pieza se sintetiza a una temperatura elevada y posteriormente se realiza otro tratamiento térmico que mejora las propiedades magnéticas.

### ¡manes de neodimio-hierro-boro

Considerando que el samado es un material raro y relativamente caro, que el precio del cobalto es variable y que sus fuentes no son fiables, las aleaciones de neodimio-hierro-boro ($Nd_2Fe_{14}B$) se han convertido en los materiales preferidos para numerosas y diversas aplicaciones que requieren materiales magnéticos duros. Las coercitividades y los productos energéticos de estos materiales rivalizan con los valores de las aleaciones de samario-cobalto (Tabla 21.6).

El comportamiento de magnetización-desmagnetización de estos materiales es función de la movilidad de la pared de dominio, que se controla por la microestructura final (por el tamaño, la forma y la orientación de los cristales o granos, así como por la naturaleza y

distribución de cualquier partícula de segunda fase que esté presente). La microestructura depende del procesado del material. Existen dos técnicas de procesado diferentes para la fabricación de imanes $Nd_2Fe_{14}B$: la pulvimetalurgia (sintcrización) y la solidificación rápida (hilado por fusión). El enfoque pulvimetalúrgico es similar al utilizado para los materiales tipo $SmCo_5$. En el proceso de solidificación rápida, la aleación en estado fundido se enfría muy rápidamente de modo que al solidificar es amorfa y de grano muy fino, produciéndose una cinta sólida delgada. La cinta obtenida se pulveriza, se compacta en la forma deseada y, posteriormente, se trata térmicamente. La solidificación rápida es un proceso más complejo de fabricación pero, sin embargo, es continuo, mientras que la pulvimetalurgia es un proceso discontinuo con sus desventajas inherentes.

Estos materiales magnéticos duros de alta energía se utilizan en dispositivos para gran variedad de ámbitos tecnológicos. Una aplicación común es en motores. Los imanes permanentes son muy superiores a los electroimanes, ya que sus campos magnéticos se mantienen continuamente y sin la necesidad de gastar energía eléctrica; además, no se genera calor durante el funcionamiento. Los motores que utilizan imanes permanentes son mucho más pequeños que sus homólogos electromagnéticos y se utilizan en unidades de potencia fraccionaria. Entre las aplicaciones habituales se incluyen los motores de taladros y destornilladores inalámbricos, elementos de automoción (sistemas de arranque, elevalunas, limpiaparabrisas; aspersores, ventiladores de motor); sistemas de grabación de audio y vídeo; relojes; altavoces de sistemas de audio, auriculares y audífonos; y periféricos informáticos.

## 21.11 ALMACENAMIENTO MAGNÉTICO

Los materiales magnéticos son muy importantes en el área de almacenamiento de información; de hecho, la grabación magnética[5] se ha convertido prácticamente en la tecnología universal para el almacenamiento de información electrónica. Esto se ha evidenciado por la predominio de los medios de almacenamiento de disco (p. ej., ordenadores de sobremesa y portátiles, discos duros en videocámaras de alta definición), bandas magnéticas en tarjetas de crédito/débito, etc. Mientras que los elementos semiconductores sirven como memoria primaria en los ordenadores, los discos duros magnéticos se utilizan normalmente para la memoria secundaria ya que pueden almacenar grandes cantidades de información con un coste inferior, aunque su velocidad de transferencia sea más lenta. Además, las industrias de grabación musical y de televisión dependen en gran medida de las cintas magnéticas para el almacenamiento y la reproducción de secuencias de audio y vídeo. Además, las cintas se usan en sistemas informáticos para copias de seguridad y para archivar grandes volúmenes de datos.

En esencia, bits (como unidad de información), sonido o imágenes visuales en forma de señales eléctricas se graban magnéticamente en segmentos muy pequeños de sistemas de almacenamiento magnéticos (cintas o discos). La transferencia de datos (“escritura”) y la recuperación de los mismos (“lectura”) en la cinta o el disco se lleva a cabo por medio de un sistema de grabación que consta de cabezales de lectura y de escritura. En los dispositivos de disco duro, el sistema de cabezales flota sobre una delgada lámina de aire generada por la rotación de los discos, a velocidades relativamente elevadas, por encima (y cerca) del soporte magnético,[6] de modo que la información pasa del cabezal al soporte. En contraste, las cintas están en contacto físico con el cabezal durante las operaciones de lectura y escritura. Una cinta puede alcanzar una velocidad de hasta 10 m/s.

Como se ha indicado, hay dos tipos principales de soportes magnéticos: *unidades de disco duro (Hard Disk Drives,* HDD) y cintas magnéticas; ambos se comentan a continuación.

### Unidades de disco duro

Los discos duros magnéticos de almacenamiento consisten en discos circulares rígidos con diámetros que oscilan entre 65 y 95 mm. Durante los procesos de escritura y lectura

[5]El termino *grabación magnética* se usa a menudo para referirse a la grabación y almacenamiento de señales de audio y de vídeo, mientras que en informática generalmente se prefiere el término *almacenamiento magnético.*

[6]En ocasiones se expresa como que el cabezal “vuela” sobre el disco.

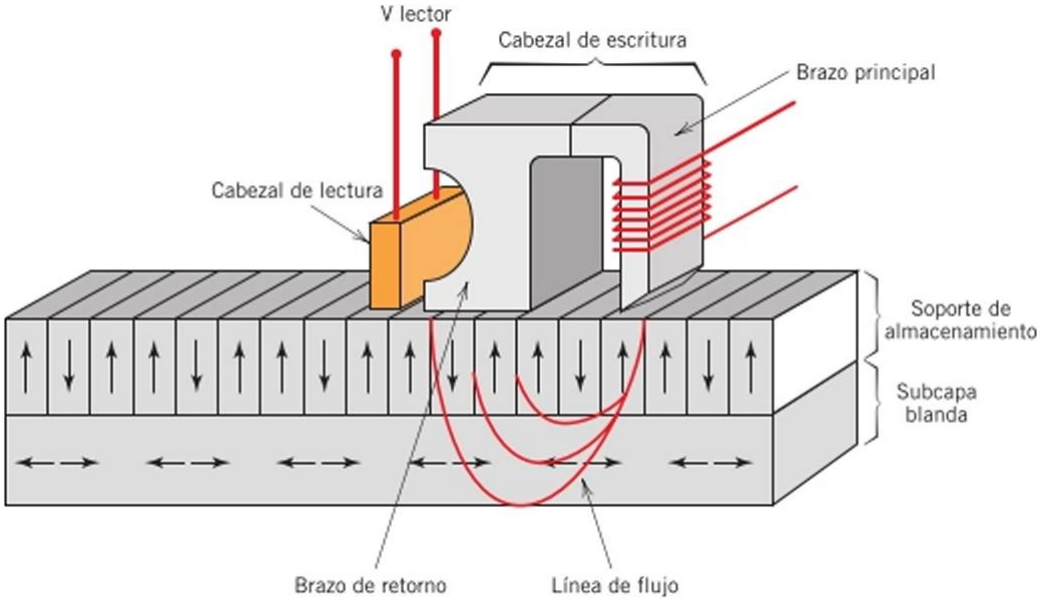


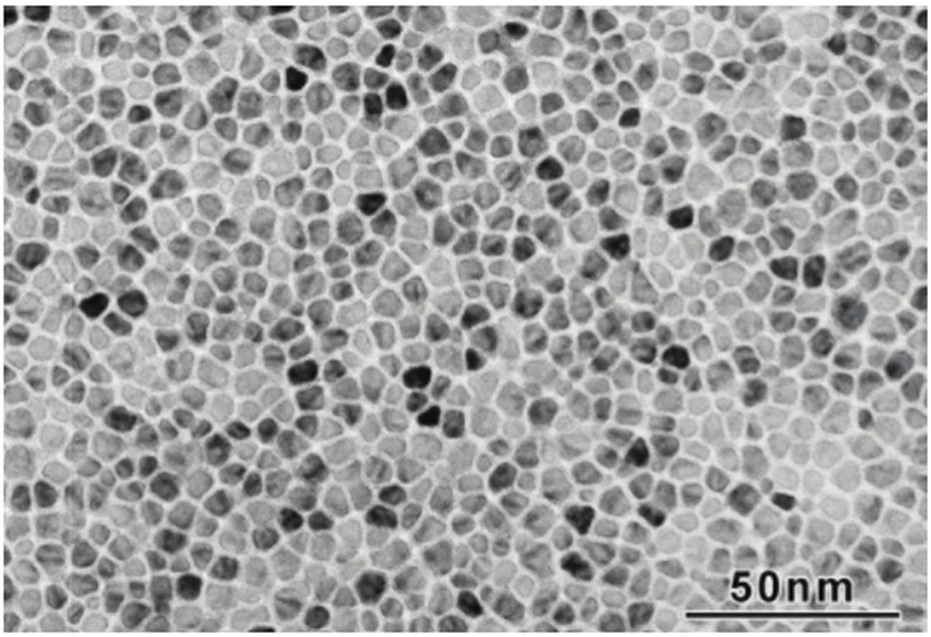

Figura 21.23 Diagrama esquemático de una unidad de disco duro que usa el medio de grabación magnética perpendicular; también se muestran los cabezales de escritura inductivos y cabezales de lectura magnetorresisti vos. (Cortesía de HGST, de Western Digital).

los discos giran a velocidades de 5400 y 7200 revoluciones por minuto. Las rápidas velocidades de almacenamiento y recuperación de datos son posibles utilizando HDD de alta densidad de almacenaje.

Los datos (o bits) se introducen (escriben) en el soporte de almacenamiento utilizando un cabezal de escritura inductiva. En el diseño del cabezal, que se muestra en la Figura 21.23, se genera un flujo magnético de escritura variable con el tiempo en el extremo del brazo principal, que es un material de núcleo ferromagnético/ferri magnético alrededor del cual se enrolla una bobina de alambre por la que circula una corriente eléctrica (también variable con el tiempo). Este flujo penetra a través de la capa de almacenamiento magnético en una capa inferior magnéticamente blanda y luego vuelve a entrar en el conjunto del cabezal a través de un brazo de retorno (Figura 21.23). Un campo magnético muy intenso se concentra en la capa de almacenamiento debajo del extremo del brazo principal. En este punto, los datos se escriben en una región muy pequeña de la capa de almacenamiento, que se magnetiza. Tras la eliminación del campo el disco continúa su rotación y la magnetización permanece, es decir, la señal (p. cj., datos) ha sido almacenada. El almacenamiento de datos digitales (en modo binario, como 1 y 0) se realiza en la forma de los modelos de magnetización instantánea; los 1 y los 0 corresponden a la presencia o ausencia de inversión de direcciones magnéticas entre regiones adyacentes.

La recuperación de datos del medio de almacenamiento se lleva a cabo utilizando un cabezal de lectura magnetorresistiva (Figura 21.23). Durante la lectura, los campos magnéticos de los modelos de la escrita magnética son detectados por este cabezal; estos campos producen cambios en la resistencia eléctrica. Las señales resultantes son entonces procesadas para reproducir los datos originales.

La capa de almacenamiento se compone del *soporte de comunicación granular,* que es una película delgada (15 a 20 nm de espesor) que consiste en granos muy pequeños (diámetro ~ 10 nm) y aislados de una aleación de cromo cobalto HCP magnéticamente anisotrópica. Se añaden otros elementos de aleación (en particular Pt y Ta) para mejorar la anisotropía magnética, así como para formar óxidos que se segregan en los límites de grano, aislándolos. La Figura 21.24 es una micrografía electrónica de transmisión que muestra la estructura de granos en una capa de almacenamiento en un HDD. Cada grano es un dominio único que se orienta con su eje *c* (p. ej., en la dirección cristalográfica (0001 ]) perpendicular (o casi) a la superficie del disco. Esta dirección [0001 ] es la de fácil magnetización de Co (Figura 21.18); así, cuando se ha magnetizado, la dirección de magnetización de cada grano coincide con la orientación perpendicular deseada. Para un almacenamiento fiable de datos se requiere que cada bit escrito en el disco abarque aproximadamente 100 granos. Además, existe un límite inferior del tamaño de grano; para tamaños de grano




Cortesía de Seagate Recording Media

**Figura 21.24** Micrografia electrónica de transmisión que muestra la microcstructura del medio de grabación magnético perpendicular de las unidades de disco duro. Este "medio granular" se compone de pequeños cristales o granos de una aleación de cobalto-cromo (regiones más oscuras) que están aisladas entre si por un óxido segregado en los límites de grano (regiones más claras).

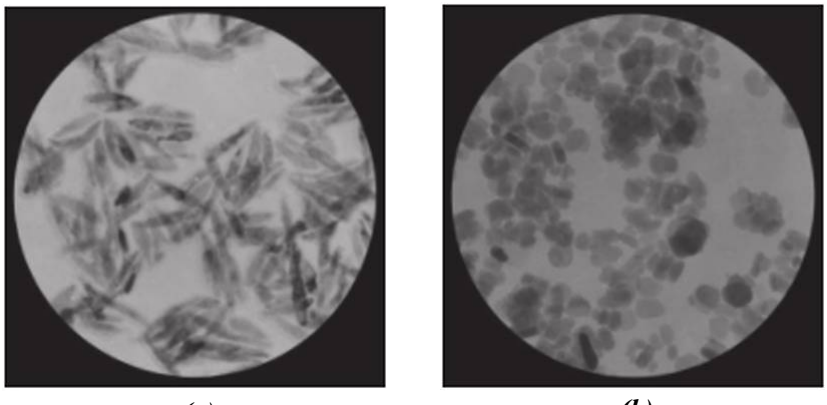
por debajo de este límite, existe la posibilidad de que la dirección de magnetización revierta espontáneamente debido a los efectos de la agitación térmica (Sección 21.6), lo que provoca una pérdida de datos almacenados.

Las capacidades actuales de almacenamiento de los discos duros perpendiculares son muy superiores a 100 Gbit/in$^2$ (10″ bit/in$^2$); el objetivo final de los discos duros es una capacidad de almacenamiento de 1 Tbit/in$^2$ ($10^{12}$ bit/in$^2$).

## Cintas magnéticas

El desarrollo de almacenamiento en cinta magnética precedió al de los discos duros. Hoy en día, el almacenamiento en cintas es menos costoso que en HDD; sin embargo, las densidades de área de almacenamiento son más bajas en las cinta (por un factor del orden de 100). Cintas (con una anchura normalizada de 12,7 mm) se enrollan en bobinas y se encierran en cartuchos para su protección y para facilitar el manejo. Durante la operación de fabricación, una unidad de cinta, que utiliza motores de precisión sincronizados, enrolla la cinta de un carrete a otro haciéndola pasar por el cabezal de lectura/escritura con el fin de acceder a la posición de interés. Velocidades típicas de cinta son 4,8 m/s; algunos sistemas pueden alcanzar hasta 10 m/s. Los sistemas de cabezal para almacenamiento en cinta son similares a los empleados en unidades de disco duro, como se ha descrito anteriormente.

En las últimas tecnologías de cinta con memoria, el medio de almacenamiento son partículas de materiales magnéticos con dimensiones del orden de decenas de nanómetros: partículas de metal ferromagnético, con forma *acicular* (de aguja) y partículas de ferritabario ferrimagnética, con forma hexagonal y *tabular* (de placa). Las microfotografías de ambos tipos de medios se muestran en la Figura 21.25. Los productos de cinta utilizan un



*(a)* *(b)*

**Figura 21.25** M¡orografías electrónicas de barrido que muestran medios de partículas utilizados en cintas de dispositivos de almacenamiento, (a) Partículas de metal ferromagnético en forma de aguja. (ó) Partículas ferrimagnéticas de ferrita de bario en forma de placas. Aumentos desconocidos. (Fotografías cortesía de Fujifilm, ine., Recording Media División).

tipo de partícula o la otra (no ambos a la vez), dependiendo de la aplicación. Estas partículas magnéticas son dispersadas total y uniformemente en un material aglutinante orgánico de alto peso molecular capaz de formar una capa magnética de aproximadamente 50 nm de espesor. Debajo de esta capa hay un sustrato no magnético de soporte de película delgada, de entre unos 100 y 300 nm de espesor, que se adjunta a la cinta. Para fabricar la cinta se utiliza poli(naftalato de etileno) (PEN) o poli(tereftalato de etileno) (PET).

Tanto uno como otro tipo de partículas son magnéticamente *anisotrópicos*\ es decir, tienen una dirección "fácil" o preferente a lo largo de la que pueden magnetizarse; por ejemplo, para las partículas metálicas, esta dirección es paralela a sus ejes largos. Durante la fabricación, estas partículas están alineadas de manera que esta dirección es paralela a la dirección de movimiento de la cinta más allá del cabezal de escritura. Puesto que cada partícula es un dominio único que puede ser magnetizado sólo en un sentido o en su contrario por el cabezal de escritura, son posibles dos estados magnéticos. Estos dos estados permiten el almacenamiento de información en forma digital, como 1 y 0.

Utilizando un medio de ferrita de bario en forma de placas, se ha logrado una densidad de cinta de almacenamiento de 6,7 Gbit/in$^2$. Para el cartucho industrial de cinta estándar LTO *(Linear Tape-Open),* esta densidad corresponde a una capacidad de almacenamiento de 8 Tbits de datos sin comprimir.

## 21.12 SUPERCONDUCTIVIDAD

La superconductividad es básicamente un fenómeno eléctrico; sin embargo, el debate se ha aplazado hasta este punto porque hay implicaciones magnéticas relativas al estado de superconductividad y, además, los materiales superconductores se utilizan principalmente en imanes capaces de generar campos elevados.

Cuando la mayoría de los metales de alta pureza se enfrían a temperaturas cercanas a 0 K. la resistividad eléctrica disminuye gradualmente, acercándose a un pequeño valor finito característico del metal particular. Hay unos pocos materiales, sin embargo, para los cuales, a partir de un valor finito y bajo de temperatura, la resistividad cae bruscamente hasta un valor prácticamente de cero y permanece allí después de un enfriamiento adicional. Los materiales que muestran este comportamiento se llaman *superconductores,* y la superconductividad temperatura a la que se observa superconductividad se denomina temperatura crítica $T_CJ$

En la Figura 21.26 se contrasta el comportamiento de resistividad de materiales superconductores y no superconductores frente a la temperatura. La temperatura crítica varía de un superconductor a otro pero se encuentra entre 1 K y aproximadamente 20 K para metales y aleaciones metálicas. Recientemente se ha demostrado que algunos cerámicos de óxidos complejos tienen temperaturas críticas superiores a 100 K.

A temperaturas por debajo de $T_c$, el estado superconductor cesa tras la aplicación de un campo magnético suficientemente grande, o *campo crítico* $H_c$, que depende de la temperatura y disminuye al aumentar ésta. Lo mismo puede decirse de la densidad de corriente, dado que existe la densidad crítica de corriente aplicada $J_c$, por debajo de la cual un material es superconductor. La Figura 21.27 muestra esquemáticamente los límites, en el espacio temperatura-campo magnético-densidad de comente, que separan los estados normales y superconductores. La posición de estos límites depende del material. Para los valores de temperatura, campo magnético y densidad de corriente que se sitúan entre el origen y estos limites, el material es superconductor; fuera de los limites, la conducción es normal.

El fenómeno de la superconductividad se explica mediante una teoría relativamente complicada. En esencia, el estado superconductor resulta de interacciones atractivas entre pares de electrones de conducción; los movimientos de estos electrones aparcados se coordinan de tal manera que la dispersión por vibraciones térmicas y átomos de impurezas es altamente ineficaz. Por tanto, la resistividad, al ser proporcional al número de dispersiones de electrones, es cero.

[7]En la literatura científica, el símbolo $T_c$ se usa para representar tanto la temperatura de Curie (Sección 20.6) como la temperatura critica de superconducción. Son conceptos diferentes y no deben confundirse. En este texto se representan por $T_k$ y 7*$_c$, respectivamente.

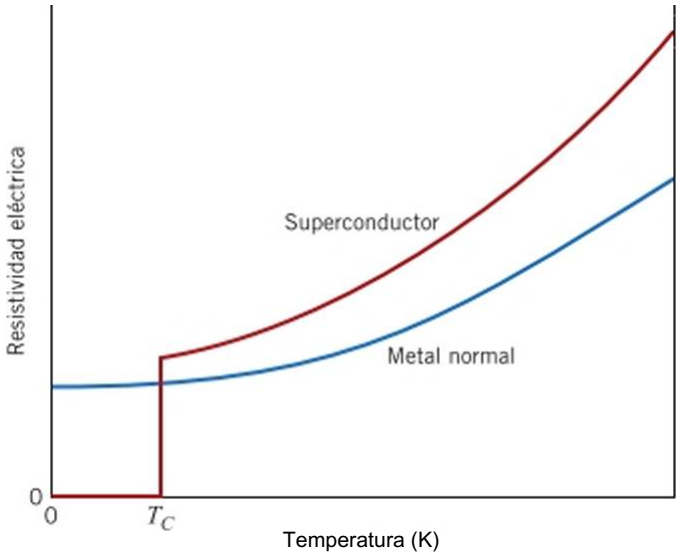



Figura 21.26 Dependencia de la resistividad eléctrica con la temperatura para materiales habitualmente conductores y superconductores en las proximidades de 0 K.

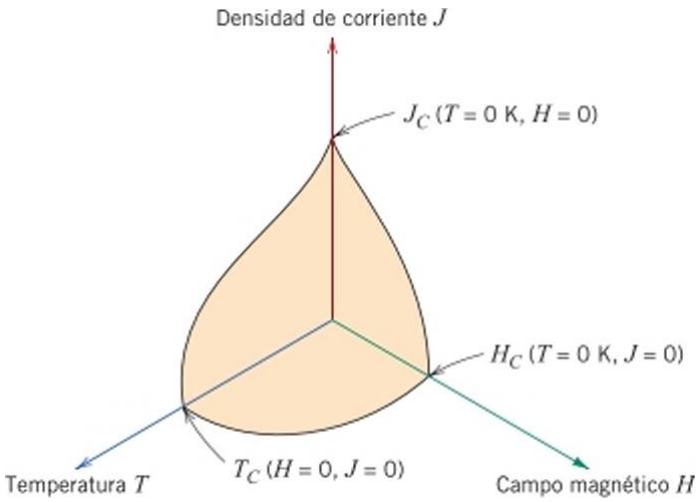



Figura 21.27 Representación esquemática de límites de temperatura crítica, densidad de corriente y campo magnético, que separan el estado superconductor y el estado conductor normal.

Según su respuesta magnética, los materiales superconductores pueden clasificarse en dos tipos, denominados tipo I y tipo II. Los materiales de tipo I, mientras se encuentran en el estado superconductor, son completamente diamagnéticos; es decir, cualquier campo magnético aplicado se expulsa del cuerpo del material, fenómeno conocido como el *efecto Meissner* (Figura 21.28). A medida que $H$ aumenta, el material permanece diamagnético hasta que se alcanza el campo magnético crítico //$_r$. En este punto, la conducción se hace normal y el flujo magnético penetra completamente en el cuerpo. Varios elementos metálicos, como aluminio, plomo, estaño y mercurio, pertenecen al grupo de tipo 1.

Los superconductores del tipo II son completamente diamagnéticos para campos aplicados pequeños y la exclusión del campo es total. Sin embargo, la transición desde el estado superconductor a la normalidad es gradual y ocurre entre los campos críticos superior inferior, designados //$_{cl}$ y respectivamente. Las líneas de flujo magnético comienzan a penetrar en el cuerpo del material a //$_c$!, y la penetración continúa aumentando a medida que aumenta el campo magnético aplicado; en $H_{C2}$, la penetración de campo es completa. Para los campos entre $H_C$\ y $H_c$^ el material está en un estado que se denomina *mixto* y existen regiones del material en estado normal y otras en estado superconductor.

Los superconductores de tipo II se prefieren a los de tipo I en muchas ocasiones, en virtud de sus temperaturas y campos magnéticos críticos más elevados. Los tres superconductores más utilizados habitualmente son las aleaciones de niobio-circonio (Nb-Zr), niobio-titanio (Nb-Ti) y el compuesto intermetálico de niobio-estaño Nb,Sn. La Tabla 21.7

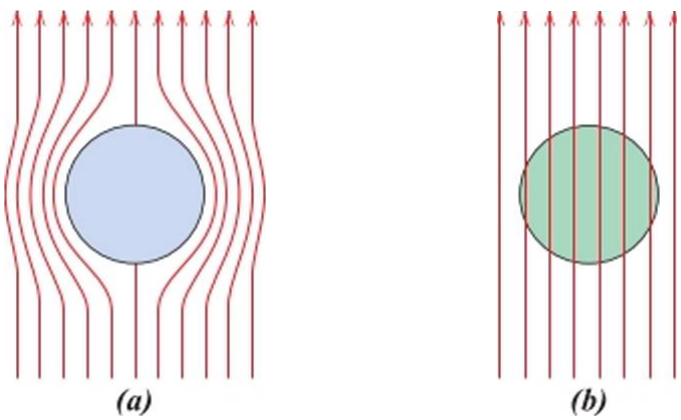



Figura 21.28 Representación del efecto Meissner. (a) Mientras está en estado superconductor, un cuerpo de material (círculo) expulsa el campo magnético (flechas) de su interior, (b) Cuando pasa a ser conductor normal, cl campo magnético penetra en cl cuerpo del material.

Tabla 21.7
Temperaturas críticas y flujos magnéticos para una selección de materiales superconductores

| Material | Temperatura crítica $T_c$ (K) | Densidad de flujo magnético crítica $R_c$ (tesla)[3] |
|---|---|---|
| **Elementos*** | | |
| Tungsteno | 0,02 | 0.0001 |
| Titanio | 0,40 | 0.0056 |
| Aluminio | 1,18 | 0,0105 |
| Estaño | 3,72 | 0,0305 |
| Mercurio («) | 4,15 | 0.0411 |
| Plomo | 7,19 | 0,0803 |
| **Compuestos y aleaciones*** | | |
| Aleación Nb-Ti | 10,2 | 12 |
| Aleación Nb-Zr | 10,8 | 11 |
| $PbMo_6S_8$ | 14,0 | 45 |
| $V_3Ga$ | 16,5 | 22 |
| $Nb_3Sn$ | 18,3 | 22 |
| $Nb_3Al$ | 18,9 | 32 |
| $Nb_3Gc$ | 23,0 | 30 |
| **Compuestos cerámicos** | | |
| $YBa_2Cu_3O_7$ | 92 | — |
| $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O\|_0$ | 110 | — |
| $TI_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$ | 125 | — |
| $HgBa_2Ca_2Cu_2O_8$ | 153 | — |

[u]La densidad de flujo magnético crítica (//!//<;) para los elementos se ha medido a 0 K. Para las aleaciones y compuestos, el flujo se toma como (M)$H_{C2}$) (en tesla), medido a 0 K.

'·Fuente: Adaptación de *Materials al Low Temperatures,* R. P. Reed y A. F. Clark (Editores). 1983. Reproducción autorizada por ASM International. Materials Park, OH.

agrupa varios superconductores de tipo I y II, sus temperaturas críticas y sus densidades de flujo magnético criticas.

Recientemente se ha encontrado una familia de materiales cerámicos que normalmente son aislantes eléctricos, pero que pueden ser también superconductores con temperaturas críticas extraordinariamente altas. La investigación inicial se ha centrado en el óxido de cobre, bario c ytrio, $YBa_2Cu_3O_7$, cuya temperatura crítica es de aproximadamente 92 K. Este material tiene una estructura cristalina compleja de tipo perovskita (Sección 4.9). Actualmente se están desarrollando nuevos materiales cerámicos superconductores, con temperaturas críticas incluso más elevadas. Algunos de estos materiales y sus temperaturas críticas se enumeran en la Tabla 21.7. El potencial tecnológico de estos materiales es muy prometedor debido a que sus temperaturas críticas están por encima de 77 K, lo que permite el uso de nitrógeno líquido, que resulta un refrigerante muy económico en comparación con el hidrógeno líquido o el helio líquido. Estos nuevos superconductores cerámicos no están exentos de inconvenientes, siendo el principal su naturaleza frágil. Esta característica limita la capacidad de estos materiales para adoptar formas útiles como alambres.

El fenómeno de la superconductividad tiene importantes aplicaciones. Los imanes superconductores, capaces de generar campos elevados con bajo consumo de energía, se están utilizando en ensayos científicos y en equipos de investigación. Además, se utilizan también para la formación de imágenes por resonancia magnética (IMR) en el campo de la medicina como herramienta de diagnóstico. Las irregularidades en los tejidos y órganos del cuerpo se pueden detectar a partir de la producción de imágenes de cortes transversales. También es posible realizar análisis químico de los tejidos del cuerpo usando espectroscopia de resonancia

magnética (ERM). Hay muchas más aplicaciones potenciales de superconductores, y algunas de las áreas de investigación incluyen (1) transmisión de energía eléctrica a través de materiales superconductores, ya que las pérdidas de energía son extremadamente bajas y los equipos funcionan con muy bajos niveles de tensión; (2) imanes para aceleradores de partículas de alta energía; (3) transmisión y conmutación de señales a muy alta velocidad para ordenadores; y (4) trenes de alta velocidad por !evitación magnética, como resultado de la repulsión de campos magnéticos. El principal obstáculo para la aplicación generalizada de estos materiales superconductores es la dificultad en su consecución y el mantenimiento de temperaturas extremadamente bajas. Es de esperar que este problema se pueda superar con el desarrollo de nuevas generaciones de superconductores con temperaturas críticas razonablemente elevadas.

## RESUMEN

**Conceptos básicos**

- Las propiedades magnéticas macroscópicas de un material son una consecuencia de las interacciones entre un campo magnético externo y los momentos dipolares magnéticos de los átomos constituyentes.
- La intensidad del campo magnético (//) dentro de una bobina es proporcional al número de vueltas y a la magnitud de la corriente, e inversamente proporcional a la longitud de la bobina (Ecuación 21.1).
- La densidad de flujo magnético y la fuerza del campo magnético son proporcionales entre sí.
  - En el vacío, la constante de proporcionalidad es la permeabilidad del vacio (Ecuación 21.3).
  - Cuando algún material está presente, esta constante es la permeabilidad del material (Ecuación 21.2).
- Cada electrón individual tiene asociados tanto el momento magnético orbital como el momento magnético de espin.
  - La magnitud del momento magnético orbital de un electrón es igual al producto del valor del magnetón de Bohr y el número cuántico magnético del electrón.
  - El momento magnético de espín de un electrón es más o menos el valor del magnetón de Bohr (positivo para el que gira hacia arriba y negativo para el que gira hacia abajo).
- El momento magnético neto de un átomo es la suma de las contribuciones de cada uno de sus electrones, en el que hay momento de giro orbital y momento de cancelación de pares de electrones. Cuando la cancelación se ha completado, el átomo no posee ningún momento magnético.

**Diamagnetismo y paramagnetismo**

- El *diamagnetismo* resulta de los cambios en el movimiento orbital de electrones que son inducidos por un campo externo. El efecto es extremadamente pequeño (con susceptibilidades del orden de $^{5}$ $10^{-}$) y en oposición al campo aplicado. Todos los materiales son diamagnéticos.
- Los *materiales paramagnéticos* son aquellos que tienen dipolos atómicos permanentes, sobre los cuales opera el campo y los alinea en la dirección del campo externo aplicado.
- Los materiales diamagnéticos y paramagnéticos se consideran no magnéticos porque las magnetizaciones son relativamente pequeñas y persisten sólo mientras está presente un campo aplicado.

**Ferromagnetismo**

- Pueden establecerse magnetizaciones grandes y permanentes en metales ferromagnéticos (Fe, Co, Ni).
- Los momentos magnéticos dipolares del átomo tienen su origen en los de espín, que se acoplan y alinean mutuamente con los momentos de átomos adyacentes.

**Antiferromagnetismo y ferrimagnetismo**

- El acoplamiento antiparalelo de momentos de espín de cationes adyacentes ocurre en algunos materiales iónicos. Aquellos en los que la cancelación de los momentos de espín es total se denominan *antiferromagnéticos.*

- En el caso del ferrimagnetismo, la magnetización permanente es posible debido a que la cancelación de los momentos magnéticos de espín es incompleta.
- Para ferritas cúbicas, la magnetización neta resulta de los iones divalentes (p. ej., $Fe^{2+}$), colocados en posiciones octaédricas de la red, cuyos momentos de espín están mutuamente alineados.

Influencia de la temperatura en el comportamiento magnético

- Al aumentar la temperatura, el aumento de las vibraciones térmicas tiende a contrarrestar las fuerzas de acoplamiento dipolar en los materiales ferromagnéticos y ferrimagnéticos. En consecuencia, la magnetización de saturación disminuye gradualmente con la temperatura, hasta la temperatura de Curie, en cuyo punto se reduce a valores próximos a cero (Figura 21.10).
- Por encima de $T_c$, los materiales ferromagnéticos y ferrimagnéticos son paramagnéticos.

Dominios e Histéresis

- Por debajo de su temperatura de Curie, un material ferromagnètico o ferrimagnético se compone de *dominios,* regiones de pequeño volumen donde todos los momentos dipolares netos están mutuamente alineados y la magnetización está saturada (Figura 21.11).
- La magnetización total del sólido es precisamente la suma vectorial ponderada de las magnetizaciones de todos estos dominios.
- A medida que se aplica un campo magnético externo, los dominios que tienen los vectores de magnetización orientados en la dirección del campo pueden crecer a expensas de los dominios que tienen orientaciones de magnetización desfavorables (Figura 21.13).
- Cuando se alcanza la saturación total, todo el sólido es un único dominio y la magnetización está alineada en la dirección del campo.
- El cambio en la estructura de los dominios con el aumento o la inversión de la dirección del campo magnético se realiza mediante el movimiento de paredes de dominio. Tanto la histéresis (retraso del campo $B$ tras el campo aplicado //) como la magnetización permanente (o remanencia) se originan por la resistencia al movimiento de estas paredes de dominio.
- A partir de una curva de histéresis completa para un material ferromagnético/ferrimagnético, se puede determinar lo siguiente:
  La remanencia, que es el valor del campo $B$ cuando $H = 0$ *(*$B_n$ Figura 21.14)
  La coercitividad, que es el valor del campo /7 cuando $B = 0$ *{*$H_{c>}$ Figura 21.14)

Anisotropia magnética

- El comportamiento $M$ (o $B$) frente a // para un monocristal ferromagnètico es anisotrópico (depende de la dirección cristalográfica a lo largo de la cual se aplica el campo magnético).
- La dirección cristalográfica a la cual se alcanza $M_s$ para el campo $H$ más bajo es una dirección de fácil magnetización.
- Para Fe, Ni y Co, las direcciones de fácil magnetización son, respectivamente, [100], [111] y [0001].
- Las pérdidas de energía en núcleos de transformador de aleaciones ferrosas magnéticas se pueden minimizar gracias al comportamiento magnético anisotrópico.

Materiales magnéticos blandos

- En materiales magnéticos blandos, el movimiento de las paredes de dominio es fácil durante la magnetización y desmagnetización. En consecuencia, estos materiales tienen ciclos de histéresis de área reducida y bajas pérdidas de energía.

Materiales magnéticos duros

- El movimiento de las paredes de dominio es mucho más difícil en los materiales magnéticos duros, proporcionando grandes ciclos de histéresis; se requieren campos mayores para desmagnetizar estos materiales porque la magnetización es más permanente.

Almacenaje magnético

- El almacenaje de información se realiza usando materiales magnéticos; los dos principales tipos de soportes magnéticos son los discos duros y las cintas magnéticas.
- El medio de almacenamiento para unidades de disco duro se compone de granos de tamaño nanométrico de una aleación HCP de cobalto-cromo. Estos granos están orientados de tal manera que su dirección de fácil magnetización, [0001], es perpendicular al plano del disco.

- Para almacenar información en cintas de memoria, se usan partículas metálicas ferromagnéticas, ya sea en forma de agujas o en forma de láminas de ferritas de bario. El tamaño de partícula es del orden de decenas de nanómetros.

Superconductividad
" Se ha observado superconductividad en una serie de materiales; la resistividad eléctrica desaparece tras el enfriamiento y en las proximidades de la temperatura del cero absoluto (Figura 21.26).

- El estado superconductor deja de existir si la temperatura, el campo magnético o la densidad de corriente exceden un valor crítico.
- Para los superconductores de tipo I, la exclusión del campo magnético es completa por debajo de un campo critico, y la penetración de campo es completa una vez que se supera $\boldsymbol{H_c}$. Esta penetración es gradual con el aumento de campo magnético para materiales de tipo II.
- Se están desarrollando nuevos cerámicos de óxidos complejos con temperaturas críticas relativamente altas que permiten utilizar nitrógeno líquido como refrigerante económico.

## Términos y conceptos importantes

Antiferromagnetismo
Coercitividad
Densidad de flujo magnètico
Diamagnetismo
Dominio
Ferrimagnetismo
Ferrila (ceràmica)
Ferromagnetismo
Histércsis
Inducción magnética
Intensidad del campo magnético
Magnetización
Magnetización de saturación
Magnctón de Bohr
Material magnético blando
Material magnético duro
Paramagnetismo
Permeabilidad
Remanencia
Superconductividad
Susceptibilidad magnética
Temperatura de Curie

## REFERENCIAS


Brockman. F. G., “Magnetic Ceramics—A Review and Status Report." *American Ceramic Society Bulletin.* Vol. 47, No. 2, February 1968, pp. 186-194.’

Coey, J. M. D., *Magnetism and Magnetic Materials,* Cambridge University Press, Cambridge, 2009.

Cullity, B. D. y C. D. Graham, *Introduction to Magnetic-Materials,* 2nd edition, Wiley, Hoboken, NJ, 2009.

Hilzinger, R. y W. Rodewald. *Magnetic Materials: Fundamentals. Products, Properties, Applications,* Wiley, Hoboken, NJ, 2013.

Ji les, D., *Introduction to Magnetism and Magnetic Materials,* 2nd edition, CRC Press, Boca Raton, FL, 1998.

Spaldin, N. A., *Magnetic Materials: Fundamentals and Device Applications,* 2nd edition, Cambridge University Press, Cambridge, 2011.


## CUESTIONES Y PROBLEMAS

### *Conceptos básicos*

**21.1** Por una bobina de alambre de 0,30 m de largo y con 200 espiras circula una corriente de 15 A.

**(a)** ¿Cuál es la magnitud de la intensidad del campo magnético //?

**(b)** Calcular la densidad de flujo ***B*** si la bobina está en vacío.

**(c)** Calcular la densidad de flujo en el interior de una barra de titanio posicionado dentro de la bobina. La susceptibilidad para el titanio está en la Tabla 21.2.

**(d)** Calcular la magnitud de la magnetización ***M.***

**21.2** Demostrar que la permeabilidad relativa y la susceptibilidad magnética se relacionan según la Ecuación 21.7.

**21.3** La susceptibilidad magnética x,,, se puede expresar en diversas unidades. En este capítulo,

X," se utiliza para designar la susceptibilidad de volumen en unidades del SI, es decir, la cantidad que da la magnetización por unidad de volumen ($m^3$) de material cuando se multiplica por //. La susceptibilidad másica *y¿"* (kg) proporciona, análogamente, el momento magnético (o de magnetización) por kilogramo de material cuando se multiplica por *H* la susceptibilidad atómica (a) da la magnetización por kilogramo-mol. Las dos últimas cantidades están relacionadas a través de las siguientes relaciones:

$$Zm = X"t\ (kg) \times \text{densidad másica (en kg/m}^3)$$
$$Zm(a) = X\text{« (kg) x peso atómico (en kg)}$$

A partir de la Tabla 21.2, para la plata es $-2{,}38 \times 10^{5}$; convertir este valor a los otros cinco tipos de susceptibilidad.

**21.4** **(a)** Explicar las dos fuentes de momentos magnéticos para los electrones.

**(b)** ¿Todos los electrones tienen un momento magnético neto? ¿Por qué sí o por qué no?

**(c)** ¿Todos los átomos tienen momento magnético neto? ¿Por qué sí o por qué no?

## *Diamagnetismo y paramagnetismo Ferromagnetismo*

**21.5** La densidad de flujo magnético dentro de una barra de un material es 0,438 tcsla en un campo *H* de 3,44 x IO$^{2'}$ A/m. Calcular, para este material: (a) la permeabilidad magnética y (b) la susceptibilidad magnética, **(c)** ¿Qué tipos de magnetismo presenta este material? ¿Por qué?

**21.6** La magnetización dentro de una barra de una aleación metálica es 3,6 x 10' A/m en un campo *H* de 60 A/m. Calcular: (a) la susceptibilidad magnética, **(b)** la permeabilidad y **(c)** la densidad de flujo magnético dentro de este material.
**(d)** ¿Qué tipos de magnetismo presenta este material? ¿Por qué?

**21.7** Calcular (a) la magnetización de saturación y **(b)** la densidad de flujo de saturación para el cobalto, que tiene un momento magnético neto por átomo de 1,72 magnetones de Bohr y una densidad de 8,90 g/cm′.

**21.8** Confirmar que hay 2,2 magnetones de Bohr asociados a cada átomo de hierro, si la magnetización de saturación es de 1,75 x $10^6$ A/m, el hierro tiene una estructura cristalina BCC y la arista de la celda unitaria es de 0,2866 nm.

**21.9** Suponer que existe un metal hipotético que presenta un comportamiento ferromagnètico y que tiene (1) estructura cristalina cúbica simple (Figura 4.2), (2) un radio atómico de 0,153 nm y (3) una densidad de flujo de saturación de 0,76 tesla. Determinar el número de magnetones de Bohr de este material.

**21.10** Todos los átomos de los materiales paramagnéticos y ferromagnéticos están asociados a un momento magnético neto. Explicar por qué los materiales ferromagnéticos pueden estar permanentemente magnetizados, mientras que los paramagnéticos no.

## *Antiferromagnetismo y ferrimagnetismo*

**21.11** Consultar otra referencia en la que se explique la regla de Hund y, a partir de ésta, explicar los momentos magnéticos netos para cada uno de los cationes de la Tabla 21.4.

**21.12** Estimar **(a)** la magnetización de saturación, **(b)** la densidad de flujo de saturación de la fc-rrita de níquel, $(NiFe_2O_4)_8$, cuya celda unitaria tiene una arista de 0,8337 nm.

**21.13** La fórmula química de ferrita de manganeso puede escribirse como $(MnFe_2O_4)_8$ porque hay ocho unidades de fórmula por celda unitaria. Si este material tiene una magnetización de saturación de 5,6 x 10' A/m y una densidad de 5,00 g/cm$^3$, estimar el número de magnetones de Bohr asociados con cada ion Mir ′.

**21.14** La fórmula del granate de hierro ytrio (YjFe^O^) puede escribirse como Y/Fe^Fe^O^, donde los supcríndiccs *a, cy d* representan diferentes lugares en los que se encuentran los iones $Y^3$ y $Fc^{3+}$. Los momentos magnéticos de espín para estos iones en los lugares *a* y *c* están orientados paralelamente entre sí y de modo antiparalelo a los iones $Fe^{3}$* de las posiciones *d.* Calcular el número de magnetones de Bohr asociados con cada ion $Y^{3+}$ si: (1) cada celda unitaria consta de ocho unidades fórmula $(Y_3Fe_5O|_2)$; (2) la celda unitaria es cúbica con una longitud de arista de 1,2376 nm; (3) la magnetización de saturación para este material es de 1,0 x $10^4$ A/m; y (4) hay 5 magnetones de Bohr asociados con cada ion Fc'L

## *Influencia de la temperatura en el comportamiento magnético*

**21.15** Explicar brevemente por qué la magnitud de saturación de la magnetización disminuye con el aumento de temperatura para materiales ferromagnéticos, y por qué el comportamiento ferromagnético cesa por encima de la temperatura de Curie.

## *Dominios e histéresis*

**21.16** Describir brevemente el fenómeno de la histéresis magnética y por qué ocurre en materiales ferromagnéticos y ferrimagnéticos.

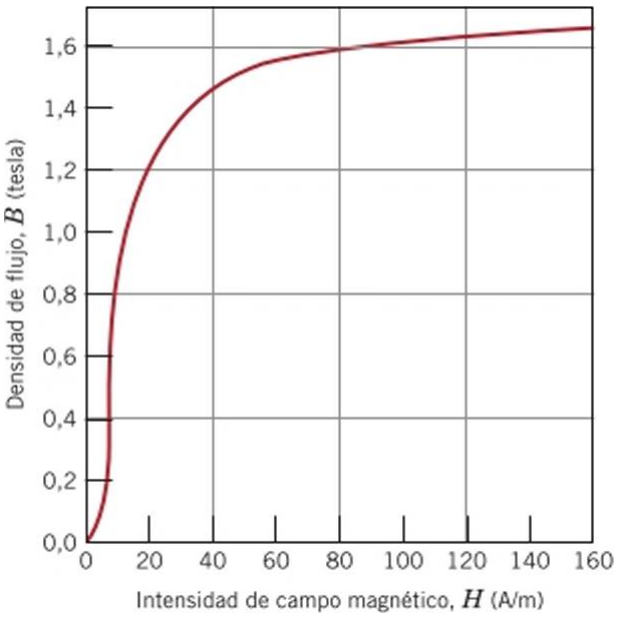



**Figura 21.29** Curva de magnetización inicial *B* frente a *H* para una aleación de hierro-silicio.

**21.17** Una bobina de alambre de 0,5 m de largo y 20 espiras transporta una corriente de 2,0 A.

**(a)** Calcular la densidad de flujo si la bobina está en el vacío.

**(b)** Una barra de una aleación de hierro-silicio, cuyo comportamiento *B-H* se muestra en la Figura 21.29, se coloca dentro de la bobina. ¿Cuál es la densidad de flujo dentro de esta barra?

**(c)** Suponer que una barra de molibdeno se sitúa dentro de la bobina. ¿Que corriente debe utilizarse para producir el mismo campo *B* en el Mo que el producido en la parte (b) con 1,0 A en una aleación de hierro-silicio?

**21.18** Un material ferromagnético tiene una remanencia de 1,30 tesla y una coercitividad de 50000 A/m. Se alcanza la saturación en un campo magnético de intensidad 100000 A/m, en el que la densidad de flujo es de 1,25 tesla. Usando estos datos, dibujar la cuna completa del ciclo de histéresis en el intervalo de *H* = -100000 a +100000 A/m. Escalar y etiquetar ambos ejes de coordenadas.

**21.19** Los siguientes datos son para un acero de transformador:

| // (A/m) | *B* (tosías) | // (A/m) | *B* (tosías) |
|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 200 | 1,04 |
| 10 | 0,03 | 400 | 1,28 |
| 20 | 0,07 | 600 | 1,36 |
| 50 | 0,23 | 800 | 1,39 |
| 100 | 0,70 | 1000 | 1,41 |
| 150 | 0,92 | | |

**(a)** Construir el gráfico de *B* frente a *H.*

**(b)** ¿Cuáles son los valores de permeabilidad inicial y permeabilidad relativa inicial?

**(c)** ¿Cuál es el valor de la permeabilidad máxima?

**(d)** ¿En torno a qué valor del campo // se genera la máxima permeabilidad?

(e) ¿Cuál es el valor de la susceptibilidad magnética para esta permeabilidad máxima?

**21.20** Se quiere desmagnetizar una barra de imán de hierro que tiene una coercitividad de 4500 A/m. Para ello, la barra se inserta dentro de una bobina de alambre cilindrica de 0,18 m de largo con 100 vueltas, ¿qué corriente eléctrica se requiere para generar el campo magnético necesario para desmagnetizarla?

**21.21** Una barra de una aleación hierro-silicio, cuyo comportamiento *B-H* se muestra en la Figura 21.29, se inserta dentro de una bobina de alambre de 0,25 m de largo y 80 vueltas a través de la cual pasa una corriente de 0,1 A.

**(a)** ¿Cuál es el campo *B* dentro de esta barra?

**(b)** En este campo magnético:

**(i)** ¿Qué valor tiene la permeabilidad?

(i¡) ¿Qué valor tiene la permeabilidad relativa?

**(iii)** ¿Qué valor tiene la susceptibilidad?

**(iv)** ¿Qué valor tiene la magnetización?

### *Anisotropia magnética*

**21.22** Estimar los valores de saturación de *H* para un monocristal de hierro en las direcciones [100], [110] y [111].

**21.23** La energía (por unidad de volumen) requerida para magnetizar un material ferromagnético hasta saturación (EJ se define según la ecuación:

$$E_{s\cdot} = J^{\cdot'}$$

es decir, $E_s$ es igual al producto de $//_0$ y el área bajo una curva de *M* frente a *H.* hasta el punto de saturación referenciado en el eje de ordenadas *M* (en la Figura 20.17, el área entre el eje vertical y la curva de magnetización a A/J. Calcular los valores de $E_s$ (en $J/m^3$) para un monocristal de níquel en las direcciones [100], 1110] y [ 111 ].

### *Materiales magnéticos blandos*
### *Materiales magnéticos duros*

**21.24** Citar las diferencias entre materiales magnéticos duros y blandos en términos tanto de comportamiento a histéresis y aplicaciones típicas.

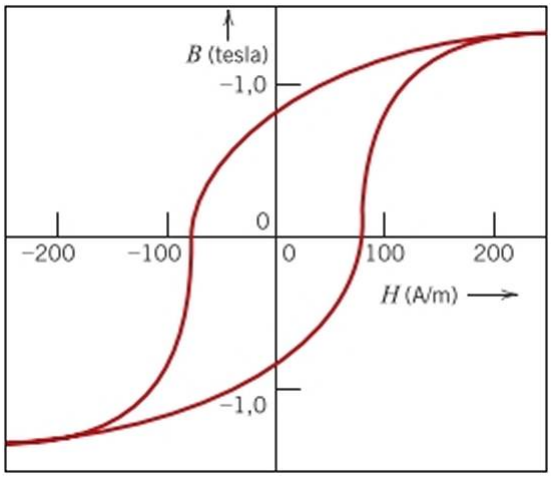



Figura 21.30 Ciclo de histéresis magnética completo para un acero aleado.

**21.25** Suponer que el hierro comercial (99,95 % Fe en peso) de la Tabla 21.5 sólo alcanza el punto de saturación cuando se inserta dentro de la bobina del Problema 21.1. Calcular la magnetización de saturación.

**21.26** La Figura 21.30 muestra la curva *B* frente a *H* para un acero.

**(a)** ¿Cuánto vale la densidad de flujo de saturación?

**(b)** ¿Cuánto vale la magnetización de saturación?

**(c)** ¿Cuánto vale la remanencia?

**(d)** ¿Cuánto vale la coercitividad?

**(e)** A partir de los datos de las Tablas 21.5 y 21.6, clasificar este material magnético como blando o duro. ¿Por qué?

### *Almacenamiento magnético*

**21.27** Explicar brevemente la manera en que la información se almacena magnéticamente.

### *Superconductividad*

**21.28** Para un material superconductor a una temperatura *T* por debajo de la temperatura crítica $T_c$, el campo crítico $H_C(T)$ depende de la temperatura de acuerdo con la relación

$$//_C(T) = //_c(0) \left(1 - \frac{T^2}{T_C^2}\right) \qquad (21.14)$$

donde es el campo crítico a 0 K.

**(a)** Usando los datos de la Tabla 21.7, calcular los campos magnéticos críticos para el estaño a 2,0 y 3,0 K.

**(b)** ¿A qué temperatura debe enfriarse en un campo magnético de 22000 A/m para que sea superconductor?

**21.29** Utilizando la Ecuación 21.14, determinar qué elementos superconductores de la Tabla 21.7 son superconductores a 3 K y en un campo magnético de 15 000 A/m.

**21.30** Indicar las diferencias entre superconductores de tipo I y de tipo II.

**21.31** Describir brevemente el efecto Meissner.

**21.32** Citar la principal limitación de los nuevos materiales superconductores que tienen relativamente alta temperaturas críticas.

## PROBLEMAS DE DISEÑO

### *Ferromagnetismo*

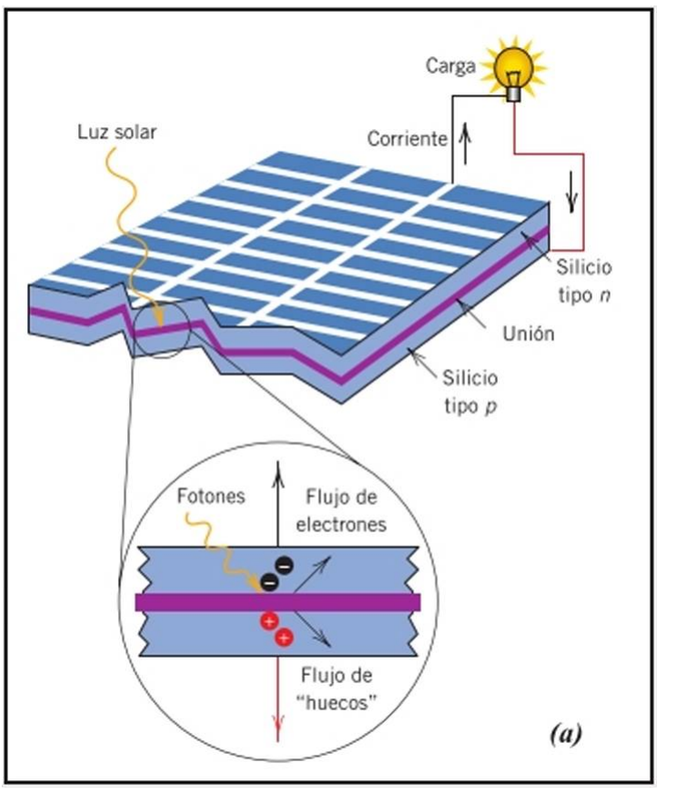
**21.DI** Una aleación de cobalto-níquel se desea que tenga una magnetización de saturación de 1,3 x 106 A/m. Especificar su composición en porcentaje en peso de níquel. El cobalto tiene una estructura cristalina HCP con una proporción *c!a* de 1,623. Y la máxima solubilidad de Ni en Co a temperatura ambiente es de aproximadamente 35% en peso. Suponer que el volumen de la celda unitaria para esta aleación es el mismo que para el Co puro.

### *Ferrimagn e tism o*

**21.D2** Diseñar un material magnético de ferrita mixta cúbica que tenga una magnetización de saturación de 4,8 x 105 A/m.

# Capítulo 22 Propiedades ópticas

(a) Diagrama esquemático del funcionamiento de una célula solar fotovoltaica. La célula está fabricada con silicio policristalino que ha sido elaborado para formar uniones *p*-*n* (Secciones 19.11 y 19.15). Los fotones se originan cuando la luz solar excita electrones de la banda de conducción en el lado *n* de la unión y crea huecos en el lado *p*. Estos electrones y los huecos son arrastrados lejos de la unión en direcciones opuestas y se convierten en parte de una corriente externa.

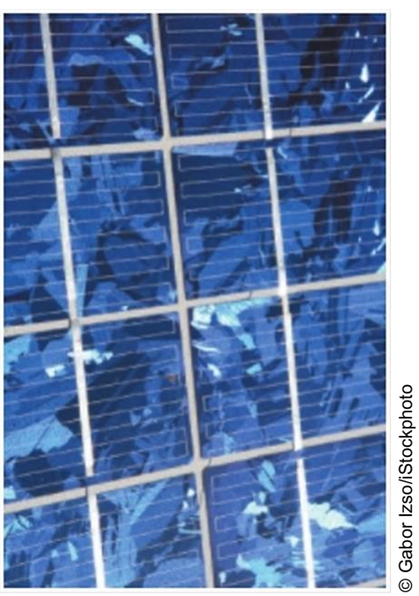



Cortesía de Research Institute for Sustainable Energy (www.rise.org.au) and Murdoch University

(c) Vivienda con paneles solares.

© Brainstorm 1962/iStockphoto

*(c)*



© Gabor Izso/iStockphoto

*(b)*

(ó) Conjunto de células fotovoltaicas de silicio policristalino.

## ¿POR QUE ESTUDIAR *propiedades ópticas de los materiales?*

Cuando los materiales se exponen a radiación electromagnética, es importante poder predecir y modificar su respuesta. Esto sólo es posible si se conocen sus propiedades ópticas y se comprenden los mecanismos responsables de las mismas. Por ejemplo, en la Sección 21.14 para los materiales de fibra óptica utilizados en las comunicaciones, hay que tener en cuenta que el rendimiento de las fibras ópticas se incrementa introduciendo una variación gradual del índice de refracción (índice gradual) en la superficie exterior de la fibra. Esto se logra adicionando impurezas específicas en concentraciones controladas.

Objetivos de aprendizaje
Después de estudiar este capítulo se debería poder hacer lo siguiente:

1. Calcular la energía de un fotón a partir de su frecuencia y el valor de la constante de Planck.
2. Describir brevemente la polarización electrónica resultante de la interacción de la radiación electromagnética con los átomos y citar dos consecuencias de la polarización electrónica.
3. Explicar brevemente por qué los materiales metálicos son opacos a la luz visible.
4. Definir índice de *refracción.*
5. Describir el mecanismo de absorción de fotones por parte de (a) materiales aislantes de alta pureza y semiconductores y (b) materiales aislantes y semiconductores que contienen defectos eléctricamente activos.
6. Para materiales dieléctricos inherentemente transparentes, señalar tres fuentes de dispersión interna que pueden inducir translucidez y opacidad.
7. Describir brevemente la construcción y funcionamiento del láser de rubí y semiconductor.

## 22.1 INTRODUCCIÓN

El término *propiedad óptica* hace referencia a la respuesta de un material expuesto a una radiación electromagnética y, en particular, a la luz visible. En este capítulo se comentan algunos conceptos y principios fundamentales relativos a la naturaleza de la radiación electromagnética y a sus posibles interacciones con los materiales sólidos. También se analiza el comportamiento óptico de los materiales metálicos y no metálicos, en términos de sus características de absorción, reflexión y transmisión. En las secciones finales se describen la luminiscencia, la fotoconductividad y la amplificación de la luz por emisión estimulada de radiación (láser), así como la utilización práctica de este fenómeno y el uso de las fibras ópticas en las comunicaciones.

# Conceptos fundamentales

## 22.2 RADIACIÓN ELECTROMAGNÉTICA

En sentido clásico, se considera que la radiación electromagnética es un tipo de onda compuesta por un campo magnético y un campo eléctrico perpendiculares entre sí y, a su vez, perpendiculares a la dirección de propagación (Figura 22.1). La luz, el calor (o energía radiante), el radar, las ondas de radio y los rayos X son formas de radiación electromagnética. Cada una de ellas se caracteriza por el intervalo de longitudes de onda y también por la forma en que se generan. El *espectro electromagnético* abarca desde las radiaciones de rayos y, emitidos por materiales radiactivos y con longitudes de onda de $10^{-12}$ m ($10^{-3}$ nm), hasta las ondas de radiofrecuencia, con longitudes de onda de unos $10^{8}$ m, pasando por los rayos X, luz ultravioleta, espectro visible e infrarrojos. En la Figura 22.2 se reproduce este espectro a escala logarítmica.

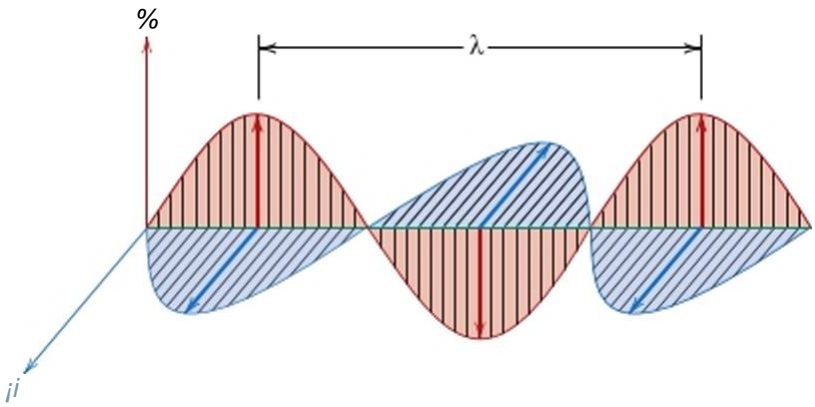



Figura 22.1 Onda electromagnética mostrando los componentes de campo eléctrico y de campo magnético *H* y la longitud de onda X.

La luz visible abarca una región pequeña del espectro, con longitudes de onda comprendidas entre 0,4 pm (4 x 10 m) y 0,7 pm. El color percibido viene determinado por la longitud de onda; por ejemplo, una radiación con una longitud de onda de unos 0,4 pm aparece de color violeta, mientras que los colores verde y rojo están asociados a longitudes de onda de 0,50 y 0,65, respectivamente. La Figura 22.2 incluye los intervalos espectrales de los colores. La luz blanca es simplemente la mezcla de todos los colores. La siguiente discusión se centra en la radiación visible, que es, por definición, la que detecta el ojo humano.

La radiación electromagnética atraviesa el vacío a la velocidad de la luz: 3 x 10s m/s. Esta velocidad *c* está relacionada con la permitividad eléctrica del vacío $c_{()}$ y con la permeabilidad magnética del vacío /z„:

Relación entre la velocidad de la luz, la permitividad eléctrica y la permeabilidad magnética en el vacio

$$\frac{1}{\text{^o/'o}} \qquad (22.1)$$

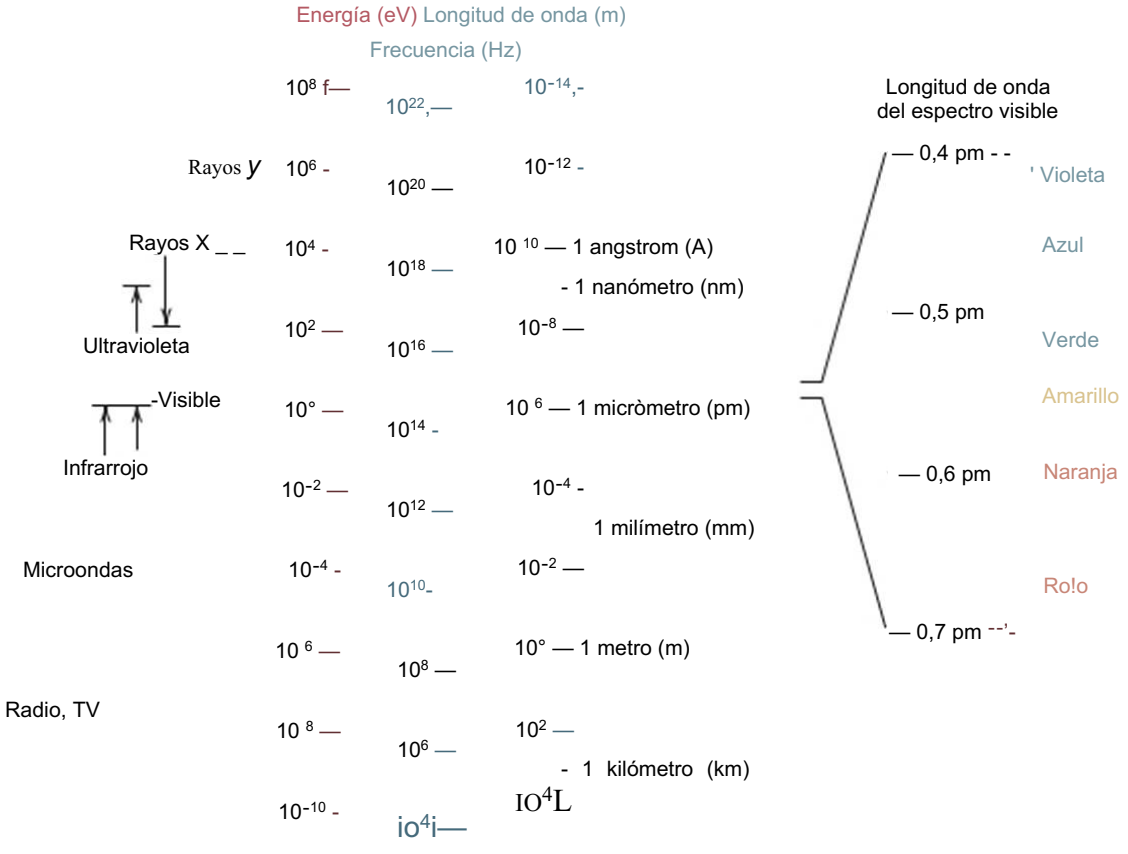



Figura 22.2 Espectro de la radiación electromagnética, incluyendo los intervalos de longitud de onda para diversos colores del espectro visible.

Existe una relación, pues, entre la constante electromagnética *c* y las constantes eléctrica y magnética.

Además, la frecuencia v y la longitud de onda X de la radiación electromagnética son función de la velocidad,

Relación entre la velocidad, la longitud de onda y la frecuencia para una radiación electromagnética

$$c = \mathrm{X}\mathrm{v} \tag{22.2}$$

La frecuencia se expresa en hercios (Hz) y 1 Hz = 1 ciclo por segundo. Los intervalos de frecuencia para diversas radiaciones electromagnéticas están incluidos en el espectro de la Figura 22.2.

Desde el punto de vista de la mecánica cuántica, la radiación está constituida por grupos o paquetes de energía llamados fotones. La energía *E* de un fotón está *cuantizada*\ es decir, sólo puede tener valores específicos definidos por la relación

fotón

Relación entre energía, frecuencia, velocidad y longitud de onda para un un fotón de radiación electromagnética

$$E = /?\mathrm{v} = \frac{\mathrm{Ac}}{} \tag{22.3}$$

donde *h* es la constante universal llamada constante de Planck y su valor es 6,63 x 10 '4 J s. Es decir, la energía de un fotón es proporcional a la frecuencia de la radiación o inversamente proporcional a la longitud de onda. La energía del fotón también está incluida en el espectro electromagnético (Figura 22.2).

constante de Planck

La descripción de los fenómenos que implican interacciones entre la materia y la radiación es, a veces, más fácil si se considera la luz en términos de fotones; en otras ocasiones es mejor interpretarla como una onda. En esta discusión se utilizan ambos enfoques, según convenga.

*Autoevaluación 22.1* Discutir brevemente las similitudes y diferencias entre los fotones y los fonones. *Sugerencia'*. Consultar la Sección 20.2.

*Autoevaluación 22.2* La radiación electromagnética se puede tratar desde la perspectiva de la mecánica clásica o desde la mecánica cuántica. Comparar brevemente estos dos puntos de vista.

(Respuestas en www.reverte.com microsites caliistei2-e).

## 22.3 INTERACCIONES DE LA LUZ CON LOS SÓLIDOS

Cuando la luz pasa de un medio a otro (p. cj., del aire al interior de un sólido) pueden ocurrir varios fenómenos. Una parte de la luz se transmite a través del medio, otra parte es absorbida y otra parte se refleja en la intercara entre los dos medios. La intensidad $/_0$ del haz incidente a la superficie del medio sólido debe ser igual a la suma de las intensidades del haz transmitido, absorbido y reflejado, representadas por /;, /., e respectivamente.

La intensidad de un haz incidente en una intercara es igual a la suma de las intensidades de los haces transmitidos, absorbidos y reflejados

$$I_0 = I_T + I_A + I_R \tag{22.4}$$

La intensidad de radiación, expresada en vatios por metro cuadrado, corresponde a la energía transmitida por unidad de tiempo a través de la unidad de área perpendicular a la dirección de propagación.

Una fórmula alternativa a la Ecuación 22.4 es la siguiente:

$$T + A + R = 1 \tag{22.5}$$

donde *7\ A* y *R* representan, respectivamente, la transmitancia (///o), la absorbancia o extinción y la rcflcctancia o rcflcctividad, es decir, las fracciones de luz incidentes que son transmitidas, absorbidas o reflejadas. La suma debe ser la unidad, ya que toda la luz blanca incidente se transmite, se absorbe o se refleja.

transparente
translúcido

Los materiales capaces de transmitir la luz con relativamente poca absorción y reflexión se denominan transparentes, y se puede ver a través de ellos. Si dejan pasar parcialmente la luz se denominan materiales translúcidos: la luz se dispersa en su interior de modo que al observar a través de una muestra de uno de estos materiales, los objetos no se distinguen claramente. Los materiales que son impermeables a la transmisión de la luz visible se denominan opacos.

opaco

Los metales en bruto son opacos respecto al espectro visible, de modo que la luz incidente o se absorbe o se refleja. Por otro lado, los materiales aislantes eléctricos pueden fabricarse de manera que sean transparentes. Algunos semiconductores pueden ser transparentes y otros son opacos.

## 22.4 INTERACCIONES ATÓMICAS Y ELECTRÓNICAS

Los fenómenos ópticos que tienen lugar dentro de los materiales sólidos implican interacciones entre las radiaciones electromagnéticas y los átomos, los iones o los electrones. La polarización electrónica y las transiciones de energía electrónica son las dos interacciones más importantes.

### Polarización electrónica

Un componente de una onda electromagnética es simplemente un campo eléctrico que fluctúa rápidamente (Figura 22.1). Este campo eléctrico, dentro del intervalo de frecuencias del espectro visible, interactúa con la nube electrónica que rodea a cada uno de los átomos que se encuentra en su camino, de modo que, en cada cambio de dirección del componente del campo eléctrico, induce una polarización electrónica, o una modificación de la localización de la nube de electrones respecto al núcleo del átomo, tal como se muestra en la Figura 19.32«. Las consecuencias de esta polarización son: (1) parte de la energía de la radiación se absorbe y (2) la velocidad de la onda de luz disminuye al pasar a través del medio. La segunda consecuencia se manifiesta como el fenómeno de la refracción, que se comenta en la Sección 22.5.

### Transición electrónica

La absorción y la emisión de radiación electromagnética representan transiciones de un estado energético a otro. Si se considera un átomo aislado, cuyo diagrama de energía electrónica se representa en la Figura 22.3, se puede excitar un electrón desde un estado ocupado de energía $E_2$ [a] uno vacante de mayor energía. $E_4$, mediante la absorción de un fotón de energía. El cambio energético experimentado por el electrón, *&E,* depende de la frecuencia de la radiación.

En una transición electrónica, la variación de energía es igual al producto de la constante de Planck y la frecuencia de radiación absorbida (o emitida)

$$\text{AE} = h\nu \tag{22.6}$$

donde, de nuevo, */1* es la constante de Planck. Conviene recordar varios conceptos. En primer lugar, como los estados energéticos del átomo son discretos, entre los niveles energéticos sólo existen determinados AE, por tanto, las transiciones electrónicas sólo pueden absorber fotones de frecuencia correspondientes a los AE posibles para el átomo. Además, en cada excitación se absorbe toda la energía del fotón.

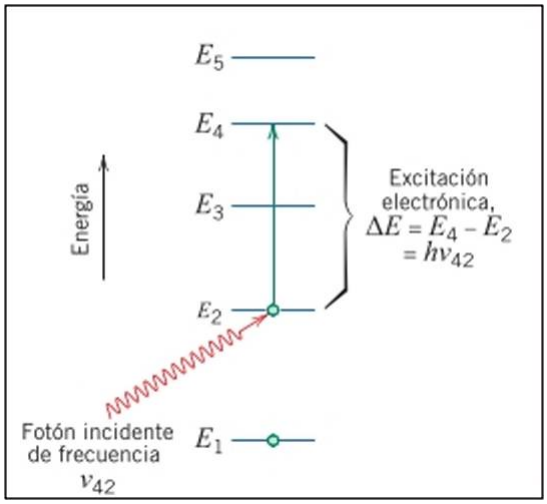



Figura 22.3 Esquema de la absorción de un fotón por la excitación de un electrón desde un estado energético a otro, en un átomo aislado. La energía del fotón ($Av_{42}$) debe ser exactamente igual a la diferencia energética entre los dos estados ($E_4$ - $E_2$).

En segundo lugar, un electrón estimulado no puede permanecer indefinidamente en un estado excitado estado excitado; después de un tiempo breve, vuelve, a través de varios caminos, al estado estado fundamental fundamental o nivel no excitado, emitiendo de nuevo radiación electromagnética. En todo caso, en las transiciones electrónicas de absorción y emisión debe haber conservación de la energía.

Las características ópticas de los materiales sólidos que relacionan las radiaciones electromagnéticas de absorción y de emisión se explican mediante la estructura de bandas electrónicas de los materiales (Sección 19.5) y los principios relativos a las transiciones electrónicas, se indican en los párrafos precedentes.

# Propiedades ópticas de los metales

Si se consideran los esquemas de bandas de energía electrónica de las Figuras 19.4¿/ y 19.4/J, se aprecia que, en ambos casos, una banda de alta energía está sólo parcialmente llena de electrones. Los metales son opacos porque la radiación incidente, que tiene frecuencias dentro del intervalo correspondiente a la luz visible, excita a los electrones a estados energéticos no ocupados situados por encima de la energía de Fcrmi, como se indica en la Figura 22.4a; consecuentemente, la radiación incidente es absorbida de acuerdo con la Ecuación 22.6. La radiación se absorbe totalmente en una capa externa de la muestra muy delgada, generalmente de espesor inferior a 0,1 pm. Así, sólo las películas metálicas de espesor inferior a 0,1 pm son capaces de transmitir la luz visible.

Todas las frecuencias propias de la luz visible se absorben en los metales debido a que siempre existen estados vacíos que permiten la transición electrónica, como se indica en la Figura 22.4a. De hecho, los metales son opacos a toda radiación electromagnética de baja frecuencia, desde las ondas de radiofrecuencia hasta aproximadamente la mitad de las

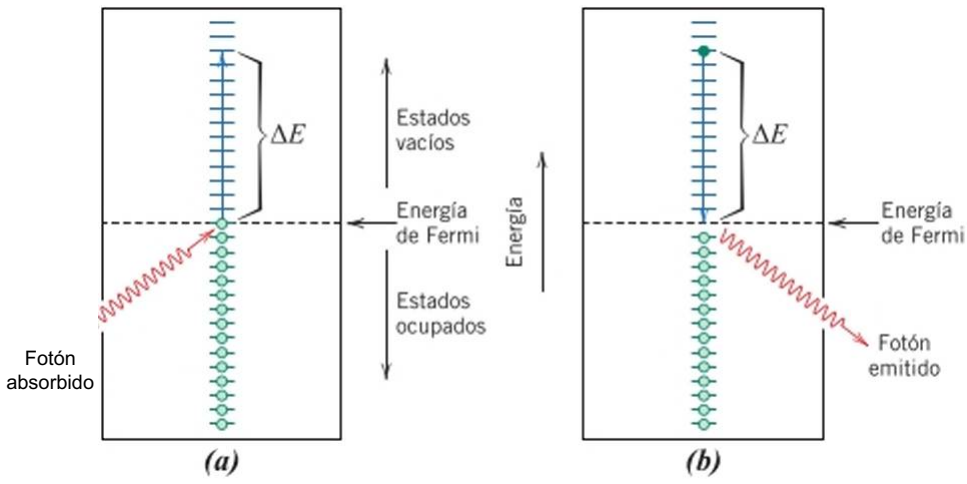



Figura 22.4 (a) Esquema del mecanismo de absorción de un fotón en un material metálico donde un electrón se excita hasta un estado energético no ocupado. El cambio energético del electrón AE equivale a la energía del fotón, *(h)* Reemisión de un fotón de luz por transición directa de un electrón desde un estado energético elevado a otro inferior.

ondas ultravioletas, pasando por el infrarrojo y el visible. Los metales son transparentes a las radiaciones de alta frecuencia, como rayos X y rayos *y*.

La mayor parte de la radiación absorbida se vuelve a emitir desde la superficie en forma de luz visible de la misma longitud de onda y aparece como luz reflejada. La Figura 22.4A muestra la transición electrónica que acompaña a una radiación emitida. La reflectancia de la mayoría de los metales está comprendida entre 0.90 y 0,95 y sólo una pequeña fracción de la energía del proceso de caída de electrones, se disipa en forma de calor.

Como los metales son opacos y tienen alta reflectancia, el color percibido está determinado por la distribución de longitudes de onda de la radiación reflejada y no absorbida. Una apariencia plateada brillante indica que el metal es muy reflector en todo el espectro de la luz visible. En otras palabras, la frecuencia y el número de fotones emitidos en el rayo reflejado son aproximadamente iguales que para el rayo incidente. El aluminio y la plata son dos metales que presentan este comportamiento reflector. El cobre y el oro se perciben con colores rojizo y amarillo, respectivamente, porque parte de la energía asociada con fotones de luz, con longitudes de onda cortas, no se vuelven a emitir como luz visible.

*Autoevaluación 22.3* ¿Por qué los metales son transparentes a las radiaciones de alta frecuencia, como rayos X y rayos y?

(Respuesta en www.reverte.com microsites eallistei2ªc).

# Propiedades ópticas de los no metales

Los materiales no metálicos pueden ser transparentes a la luz visible, según sus estructuras de bandas de energía electrónica. Por este motivo, conviene considerar los fenómenos de refracción y transmisión, además de la reflexión y la absorción.

## 22.5 REFRACCIÓN

refracción

índice de refracción

La luz transmitida en el interior de un material transparente experimenta disminución de la velocidad y, en consecuencia, la dirección de propagación en la intercara cambia o se desvía; este fenómeno se denomina refracción. El índice de refracción *n* de un material se define como la relación entre la velocidad en el vacío *c* y la velocidad en el medio v, o

Definición del *índice de refracción,* como la relación entre las velocidades de la luz en el vacío y en el medio de interés

$$n = \frac{c}{v} \tag{22.7}$$

La magnitud de *n* (o grado de desvío) depende de la longitud de onda de la luz. Este efecto se puede apreciar por el conocido fenómeno de dispersión o separación de un haz de luz blanca en sus colores componentes por un prisma de vidrio. Cada color se refracta con distinta magnitud al entrar y al salir del vidrio, separándose los colores. El camino óptico de la luz no depende solamente del índice de refracción, sino que también depende, como se explica más adelante, de la fracción de luz incidente que se refleja en la superficie.

Una expresión parecida a la Ecuación 22.1 define la velocidad de la luz v en un medio, como

Velocidad de la luz en un medio, en términos de permitividad eléctrica del medio y de la permeabilidad magnética

$$v = \tag{22.8}$$

índice de refracción de un medio, en términos de la constante dieléctrica del medio y la permeabilidad magnética relativa

donde *f* y/z son, respectivamente, la permitividad y la permeabilidad del medio particular. De la Ecuación 22.7 se deduce que

$$'7 = \frac{c}{V} = \sim 7^{=---=''} = \quad I\text{-----} \tag{22.9}$$

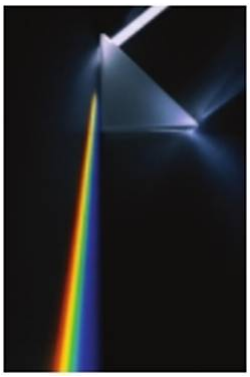
Relación entre el índice de refracción y la constante dieléctrica para un material no magnético

donde *e,. y /.i,,* son la constante dieléctrica y la permeabilidad magnética relativa, respectivamente. Para materiales ligeramente magnéticos, $/z_r \sim 1$ y

$$n \cong \sqrt{\epsilon_r} \tag{22.10}$$

Por lo tanto, para los materiales transparentes existe una relación entre el indice de refracción y la constante dieléctrica. Como se ha mencionado, el fenómeno de la refracción está relacionado con la polarización electrónica (Sección 22.4) a frecuencias superiores a las de la luz visible; así, el componente electrónico de la constante dieléctrica puede determinase a partir de las medidas del índice de refracción utilizando la Ecuación 22.10.

Dado que el retraso de la radiación electromagnética en un medio se debe a la polarización electrónica, el tamaño de los átomos o iones constituyentes ejerce una considerable influencia en la magnitud de este efecto: generalmente, cuanto mayor sea el tamaño de los átomos o iones, mayor será la polarización electrónica y menor la velocidad y, por tanto, el índice de refracción será mayor. El índice de refracción de un vidrio de sosa-cal es aproximadamente de 1,5. Las adiciones de grandes cantidades de iones bario y plomo (como BaO y PbO) al vidrio, incrementan considerablemente el valor de /r Por ejemplo, los vidrios que contienen 90% Pb en peso suelen tener índices de refracción próximos a 2,1.



Dispersión de la luz blanca al pasar a través de un prisma (© PhotoDisc/Gctty Images).

Los índices de refracción de las cerámicas cristalinas de estructura cúbica y de los vidrios son independientes de la dirección cristalográfica, ya que son isotrópicos. Los cristales no cúbicos tienen un índice anisotrópico, de modo que es mayor a lo largo de la dirección que tiene mayor densidad iónica. En la Tabla 22.1 se recogen los índices de

Tabla 22.1
índices de refracción de algunos materiales transparentes.

| Material | índice de refracción promedio |
|---|---|
| **Cerámicos** | |
| Vidrio de sílice | 1,458 |
| Vidrio de borosilicato (Pyrcx) | 1,47 |
| Vidrio de sosa-cal | 1,51 |
| Cuarzo ($SiO_2$) | 1,55 |
| Vidrio óptico Flint | 1,65 |
| Espinela ($MgAl_2O_4$) | 1,72 |
| Pcriclasa (MgO) | 1,74 |
| Corindón ($A1_2O_3$) | 1,76 |
| **Polímeros** | |
| Politetrafluoroetileno (PTFE) | 1,35 |
| Poli (metacrilato de metilo) (PMMA) | 1,49 |
| Polipropileno (PP) | 1,49 |
| Polietileno (PE) | 1,51 |
| Poliestireno (PS) | 1,60 |

refracción de varios vidrios, cerámicas transparentes y polímeros. Para las cerámicas cristalinas se asignan valores promedio, ya que ***n*** es anisotrópico.

***Autoevaluación 22.4*** Indicar cuál de los siguientes óxidos, cuando se añade a la sílice fundida ($SiO_2$), aumenta su índice de refracción: $A1_2O_3$, $TiO_2$, NiO, MgO. ¿Por qué? Consultar la Tabla 4.4.

(Respuesta en www.reverte.com/microsites callister2e).

## 22.6 REFLEXIÓN

Cuando la radiación lumínica pasa de un medio a otro, con un índice de refracción diferente, parte de la luz se dispersa en la intercara de los dos medios, aunque éstos sean transparentes. La reflectividad ***R*** representa la fracción de luz incidente que se refleja en la intercara, o

Definición de *reflectividad,* en términos de intensidades de haz reflejado e incidente

$$R = \frac{I_R}{I_o} \qquad (22.11)$$

donde /″ c $I_R$ son las intensidades de los haces incidente y reflejado, respectivamente. Si la luz incide pcrpcndicularmcnte (normal) a la intercara, se cumple que

Reflectividad (para incidencia normal) en la intercara entre dos medios que tienen índices de refracción /?! y $n_2$

$$R = \frac{(n_2 - n_1)^2}{(n_2 + n_1)^2} \qquad (22.12)$$

donde y $n_2$ son los índices de refracción de los dos medios. Si la luz no incide normalmente a la intercara el valor de ***R*** depende del ángulo de incidencia. Si la luz se transmite desde el vacío o desde el aire al interior de un sólido ***s,*** se cumple que

$$R = \frac{(n_s - 1)^2}{(n_s + 1)^2} \qquad (22.13)$$

ya que el índice de refracción del aire es próximo a la unidad. Cuanto mayor es el índice de refracción de un sólido, mayor es la reflectividad. En los vidrios de silicato, la reflectividad es aproximadamente de 0,05. Dado que el índice de refracción de un sólido depende de la longitud de onda de la luz incidente, la reflectividad varía con la longitud de onda. Es conveniente que las lentes y otros instrumentos ópticos tengan muy baja reflexión y, por este motivo, se suelen recubrir con una delgada película de material dieléctrico, como el fluoruro magnésico ($MgF_2$).

## 22.7 ABSORCIÓN

Los materiales no metálicos pueden comportarse como opacos o transparentes a la luz y, en el caso que sean transparentes, a menudo aparecen coloreados. En este grupo de materiales la radiación lumínica se absorbe, en principio, por tres mecanismos que también repercuten en las características de la transmisión. Un mecanismo es la polarización electrónica (Sección 22.4). La absorción por polarización electrónica sólo es importante a frecuencias de luz próximas a la frecuencia de relajación de los átomos constituyentes. Los otros dos mecanismos implican transiciones electrónicas entre la banda de conducción y la banda de

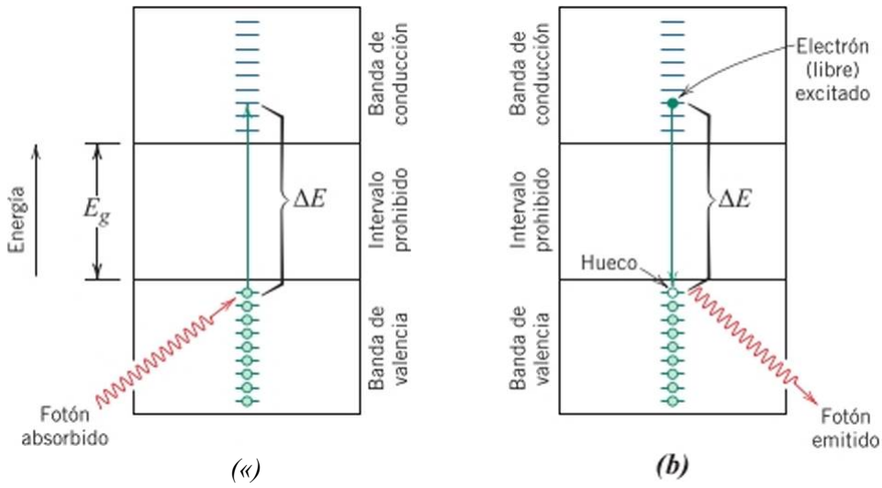



Figura 22.5 *(a)* Mecanismo de la absorción de un fotón en materiales no metálicos, donde un electrón se excita a través del intervalo prohibido y crea un agujero en la banda de valencia. La energía del fotón absorbido AE es necesariamente mayor que la energía del intervalo prohibido $E_g$. (/?) Emisión de un fotón de luz por transición electrónica directa a través del intervalo prohibido.

valencia, que dependen de la estructura de bandas de energía electrónica del material; las estructuras de bandas de los materiales semiconductores y de los aislantes se comentan en la Sección 19.5.

La absorción de un fotón de luz puede ocurrir por promoción o excitación de un electrón desde la banda de valencia casi llena hasta un estado vacío de la banda de conducción, pasando por el intervalo prohibido de energía *(gap)*$_9$ como se indica en la Figura 22.5a. De este modo se crea un hueco en la banda de valencia y un electrón libre en la banda de conducción. De nuevo, la energía de excitación AE se relaciona con la frecuencia del fotón absorbido mediante la Ecuación 22.6. Estas excitaciones con absorción sólo se generan si la energía del fotón es superior a la energía del intervalo prohibido de energía $E_g$, es decir, si

Condiciones para la absorción de un fotón (de radiación) por una transición electrónica, en términos de frecuencia de la radiación, para un material no metálico

$$h\nu > E_g \tag{22.14}$$

o, en función de la longitud de onda

Condiciones para la absorción de un fotón (de radiación) por una transición electrónica, en términos de la longitud de onda de la radiación, para un material no metálico

$$\text{A}_s > E_x \tag{22.15}$$

La longitud de onda mínima de la luz visible, X(mín), es aproximadamente 0,4 pm y, dado que $c = 3 \times 10^8$ m/s y $h = 4{,}13 \times 10^{-15}$ eVs, la energía máxima del intervalo prohibido de energía $E_y$ para que ocurra absorción de la luz visible es

Máximo intervalo posible de bandas de energía prohibida (gr/p) para la absorción de la luz visible por transición electrónica de la banda de valencia a la banda de conducción

$$\text{E}_s(\text{max}) = \frac{he}{\text{A(mm)}}, \tag{22.16a}$$

$$\frac{(4{,}13 \times 10^{-5}\text{eV-s})(3 \times 10^{8}\text{m/s})}{4 \times 10^{-7}\text{m}}$$

$$= 3{,}1 \text{ eV}$$

Esto significa que la luz visible no es absorbida por materiales con intervalos prohibidos de energía superiores a 3,1 cV. Estos materiales, en estado de alta pureza, aparecen transparentes c incoloros.

La longitud de onda máxima de la luz visible, X(máx), es de aproximadamente 0,7 pm y el cálculo de la energía mínima del intervalo prohibido de energía E″(mín). para la absorción de luz visible, se realiza mediante la siguiente expresión:

Mínimo intervalo posible de bandas de energía prohibida *(gap)* para la absorción de la luz visible por transición electrónica de la banda de valencia a la banda de conducción

$$E''_{g}(\text{mín}) = \frac{}{\sqrt{7}\ Z(\text{máx})} \qquad (22.16b)$$

$$\frac{(4{,}13 \times 10^{15}\ \text{eV s})(3 \times 10^{8}\ \text{m/s})}{7 \times 10^{7}\ \text{m}} = 1{,}8\ \text{eV}$$

Este resultado significa que los materiales semiconductores, con intervalos prohibidos de energía inferiores a 1,8 eV, absorben toda la luz visible por transición electrónica desde la banda de valencia a la banda de conducción, y son opacos. Sólo una fracción del espectro visible es absorbida por materiales cuyo intervalo prohibido de energía está comprendido entre 1,8 y 3,1 eV; por consiguiente, estos materiales aparecen coloreados.

Los materiales no metálicos son opacos a longitudes de onda que dependen de la magnitud de E″. Por ejemplo, el diamante, con un intervalo prohibido de energía de 5,6 eV, es opaco a radiaciones de longitudes de onda menores que 0,22 pm.

En sólidos dieléctricos con amplios intervalos de energía prohibida, la absorción de la radiación lumínica también tiene lugar por transiciones electrónicas distintas del salto banda de valencia-banda de conducción. Si hay impurezas u otros defectos eléctricamente activos dentro del intervalo prohibido, pueden introducirse niveles de energía, tales como los niveles dador y acepto!- (Sección 19.11), excepto que estén en el centro del intervalo prohibido. La radiación lumínica de determinadas longitudes de onda se absorben como consecuencia de las transiciones electrónicas desde estos niveles del interior del intervalo prohibido, o hacia ellos, como se indica en la Figura 22.6«. De nuevo, la energía electromagnética absorbida por excitaciones electrónicas debe ser disipada de alguna manera y, para ello, existen varios mecanismos. Para las excitaciones desde la banda de valencia a la banda de conducción, la disipación puede ocurrir por la recombinación de electrones y huecos, de acuerdo con la reacción

Reacción que describe la recombinación electrón-hueco con generación de energía

$$\text{electrón} + \text{hueco} \longrightarrow \text{energía (AE)} \qquad (22.17)$$

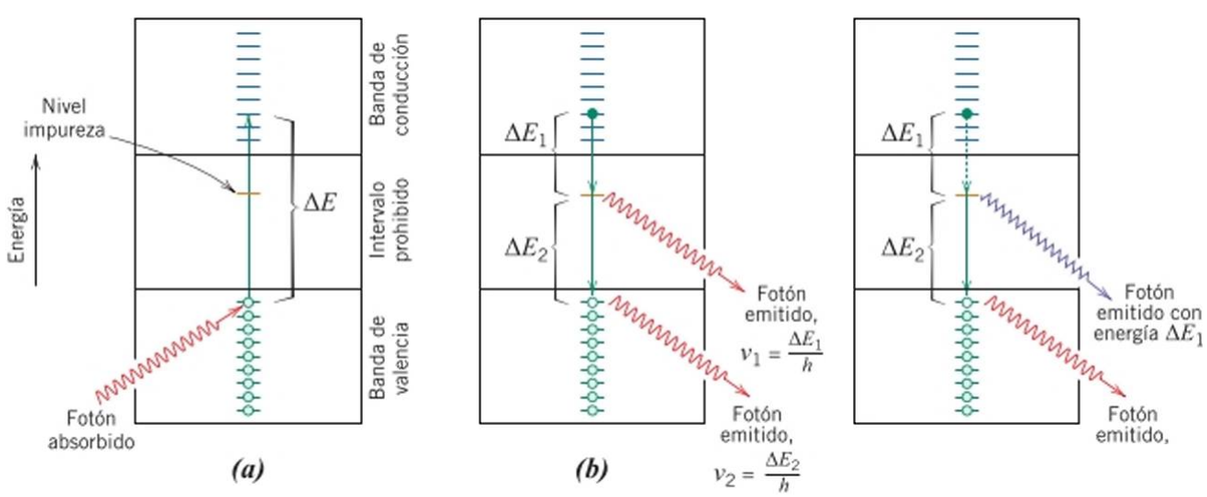



Figura 22.6 («) Absorción de un fotón de luz por excitación de un electrón, desde un nivel de valencia a un nivel de conducción, para un material con un nivel de impureza situado dentro del intervalo prohibido, (ó) Emisión de dos fotones debido a la caída de un electrón, primero al estado de la impureza y finalmente al estado fundamental, (c) Generación de un fotón y de un fotón por los tránsitos de un electrón primero hasta un nivel de impureza y finalmente hasta su estado fundamental.

que se representa esquemáticamente en la Figura 22.5b. También pueden ocurrir transiciones electrónicas en varias etapas, que implican niveles energéticos debidos a las impurezas situadas en el interior del intervalo prohibido. Como indica la Figura 22.6b, una posibilidad es la emisión de dos fotones: uno debido a la caída del electrón desde el estado de la banda de conducción al nivel de la impureza, y otro originado por el salto hasta la banda de valencia. Un mecanismo alternativo consiste en considerar que una transición genera un fonón (Figura 22.6c) mientras que la energía asociada se disipa en forma de calor.

Intensidad de la radiación no absorbida, relación entre el coeficiente de absorción y la distancia que la luz atraviesa a través del medio absorbente

La intensidad de la reacción absorbida neta es independiente de la naturaleza del medio y de la longitud del camino dentro del medio. La intensidad de la radiación transmitida o no absorbida $I'_T$ decrece de modo continuo con la distancia x recorrida por la luz, según

$$I'_r \text{ -} \qquad (22.18)$$

donde /" es la intensidad de la radiación incidente no reflejada y *p* es el *coeficiente de absorción* (en mm '), característico del material particular; además, *p* varía con la longitud de onda de la radiación incidente. El parámetro distancia x se mide desde la superficie de incidencia de la radiación hasta el interior del material. Los materiales con valores elevados de *p* se consideran altamente absorbentes.

## PROBLEMA RESUELTO 22.1

### Cálculo del coeficiente de absorción del vidrio

La fracción de luz no reflejada que se transmite a través de un vidrio de 200 mm de espesor es 0,98. Calcular el coeficiente de absorción de este material.

*Solución*

Para resolver este problema se ha de determinar el valor de *p* en la Ecuación 22.18. Primero se reordena esta expresión como

$$F\bar{o}$$

Tomando logaritmos en ambos miembros de esta ecuación, se tiene que

Por último, la solución para *p,* si /'y/ZÓ = 0,98 y x = 200 mm, es

$$\beta = -\frac{1}{x}\ln\left(\frac{I'_T}{I'_0}\right)$$

---------- ln(0,98) = 1,01 x 10 " mm
200 mm

*Autoevaluación 22.5* Los semiconductores elementales de silicio y germanio, ¿son transparentes a la luz visible? ¿Por qué sí o por qué no? *Sugerencia:* Consultar la Tabla 19.3.

(Respuesta en www.revertc.com micrositcs callistcr2c).

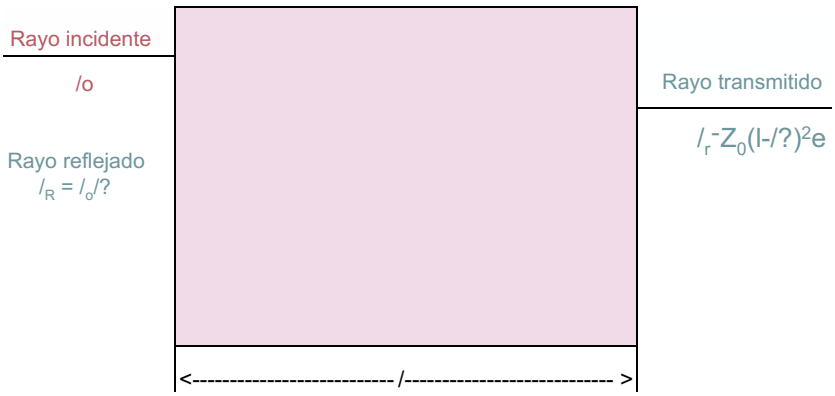



Figura 22.7 Transmisión de la luz a través de un medio transparente, en el que hay reflexión en las caras anterior y posterior, así como absorción en el medio interno. (Adaptación de R. M. Rose, L. A. Shcpard y J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials.* Vol.4, *Electronic Properties.* Copyright ©1966 por John Wilcy & Sons, New York. Reproducción autorizada por John Wiley & Sons, Inc.).

## 22.8 TRANSMISIÓN

Los fenómenos de absorción, reflexión y transmisión también se pueden aplicar al paso de la luz a través de un sólido transparente, como se indica en la Figura 22.7. Cuando un rayo incidente de intensidad $/_0$ incide en la cara frontal de una muestra de espesor / y coeficiente de absorción *p.* la intensidad transmitida a la cara opuesta $I_T$ es:

Intensidad de la radiación transmitida a través una muestra de espesor /. teniendo en cuenta las pérdidas por absorción y por reflexión

$$I_T = /_0(1 - R)^2 ¿ ^{-*} \qquad (22.19)$$

donde *R* es la rcflcctancia. En esta expresión se supone que existe el mismo medio en la cara frontal que en la cara opuesta. La deducción de la Ecuación 22.19 es un problema propuesto.

De este modo, la fracción de luz incidente que se transmite a través de un material transparente depende de las pérdidas que ocurren por absorción y por reflexión. De nuevo, la suma de la rcflcctancia /?, de la absorbancia *A* y de la transmisividad *T* es la unidad, según la Ecuación 22.5. Además, cada una de las variables /?, *A* y *T* dependen de la longitud de onda de la luz, como se demuestra en la Figura 22.8, para la región visible del espectro en un vidrio verde. Por ejemplo, con una luz de 0,4 pm de longitud de onda, las fracciones transmitida, absorbida y reflejada son aproximadamente 0.90, 0,05 y 0,05, respectivamente. Sin embargo, si el espesor es de 0,55 pm, las fracciones respectivas son de 0,50, 0,48 y 0,02.

## 22.9 COLOR

color

Los materiales transparentes aparecen coloreados porque absorben selectivamente determinados intervalos de longitud de onda de la luz; el color resulta de la combinación de longitudes de onda transmitidas. Si la absorción es uniforme para todas las longitudes

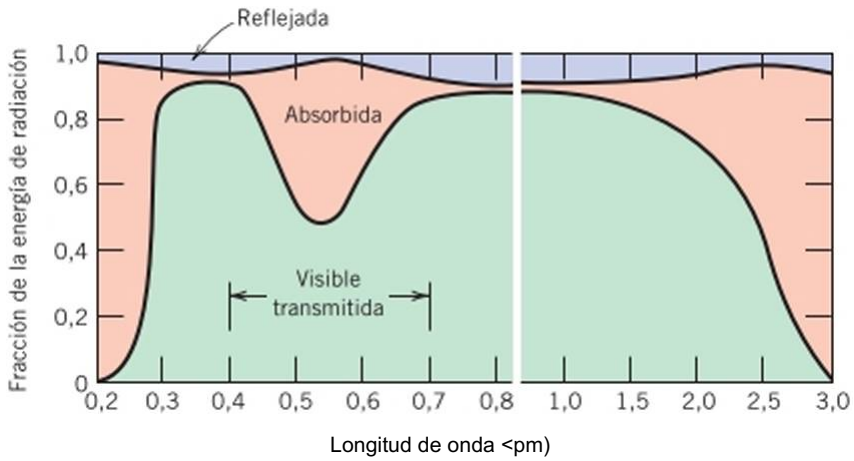



Figura 22.8 Variación con la longitud de onda de las fracciones de luz incidente transmitida, absorbida y reflejada a través de un vidrio verde. (De W. D. Kingery, H. K. Bowen y D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics,* 2ª edición. Copyright ©1976 por John Wilcy & Sons, Nueva York. Reproducción con autorización de John Wiley & Sons, Inc.)

de onda de la luz visible, el material aparece incoloro como por ejemplo en los vidrios inorgánicos de alta pureza, en los diamantes y en los zafiros monocristalinos y de alta pureza.

En general, la absorción selectiva ocurre por excitación de electrones. Una de estas situaciones implica a materiales semiconductores que tienen intervalos prohibidos dentro de la gama de energías de los fotones de la luz visible (1,8a 3,lcV). De este modo, la fracción de luz visible con energía superior a es absorbida selectivamente por la transición electrónica desde la banda de valencia a la banda de conducción. Parte de esta radiación absorbida es emitida de nuevo cuando los electrones excitados vuelven a caer a sus estados energéticos originales más bajos. No es necesario que la frecuencia de la radiación reemitida coincida con la de la absorbida. En consecuencia, el color depende de la distribución de frecuencias de los rayos de luz transmitida y reemitida.

Por ejemplo, el sulfuro de cadmio (CdS) tiene un intervalo prohibido de unos 2,4 eV; por tanto, absorbe fotones con energía superior a 2,4 eV, que corresponden a las regiones azul y violeta del espectro visible; parte de esta energía es irradiada de nuevo como luz con otra longitud de onda. La luz visible no absorbida consiste en fotones con energías comprendidas entre 1,8 y 2,4 eV. El sulfuro de cadmio adquiere un color amarillo anaranjado debido a la composición del haz de luz transmitido.

En cerámicos aislantes, determinadas impurezas introducen niveles electrónicos en el interior de los intervalos prohibidos, como se ha comentado. Los fotones con menor energía que la del intervalo prohibido pueden ser absorbidos como consecuencia de las excitaciones electrónicas que implican átomos o iones de impurezas, como se muestra en las Figuras 22.66 y 22.6c. De nuevo, el color del material es función de la distribución de las longitudes de onda del haz transmitido.

Por ejemplo, el óxido de aluminio monocristalino y de alta pureza, o zafiro, es incoloro. El rubí, de color rojo brillante, es un zafiro impurificado con 0,5%-2% de óxido de cromo ($Cr_2O_3$). El ion $Cr^{v}$ sustituye al ion AL en la estructura cristalina del $ALO_3$ y, además, introduce niveles energéticos dentro del amplio intervalo prohibido de energía del zafiro. La radiación de luz se absorbe por transiciones electrónicas desde la banda de valencia a la banda de conducción, y parte de esa radiación es reemitida a determinadas longitudes de onda como consecuencia de transiciones electrónicas hacia y desde estos niveles de impurezas. En la Figura 22.9 se indica la transmitancia en función de la longitud de onda para el zafiro y para el rubí. En el zafiro, la transmitancia en el espectro visible es relativamente constante, como corresponde a un material incoloro. Sin embargo, en el rubí aparecen fuertes picos de absorción (o mínimos) en la región del azul-violeta (a unos 0,4 pm) y en la del amarillo-verde (a unos 0,6 pm). La luz no absorbida o transmitida, mezclada con la luz emitida de nuevo, da al rubí su característico color rojo intenso.

Los vidrios inorgánicos están coloreados porque incorporan iones de tierras raras o de metales de transición mientras permanecen en estado fundido. Algunos ejemplos representativos de iones relacionados con su color son los siguientes: $Cu^{-'}$ , azul-verde; $Co^{-'}$ , azul-violeta; $Cr^{3}$*, verde; $Mn^{2+}$, amarillo y $MIT^{+}$, púrpura. Estos vidrios de colores también se utilizan como vitrificantes (esmaltes) y recubrimientos decorativos de productos cerámicos.

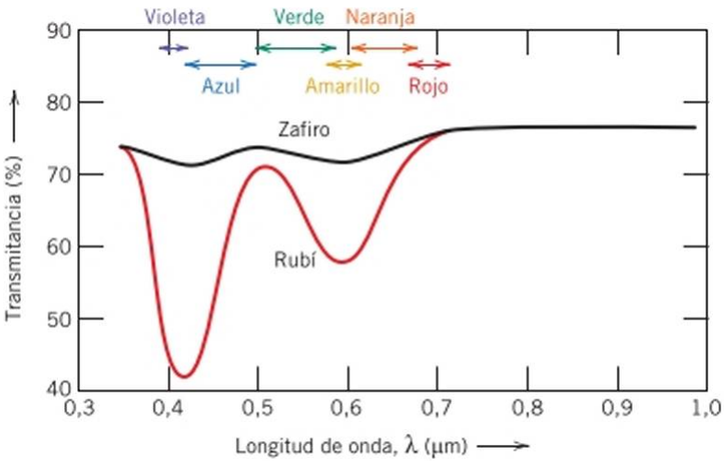



Figura 22.9 Transmisión de la radiación lumínica, en función de la longitud de onda, para el zafiro (monocristal de óxido de aluminio) y para el rubí (óxido de aluminio con cierta proporción de óxido de cromo). El zafiro aparece incoloro, mientras que el rubí es rojo debido a la absorción selectiva de un intervalo específico de longitudes de onda. (Adaptación de "The Optical Properties of Materials", por A. Javan. Copyright © 1967 por Scientific American, Inc. Reservados todos los derechos).

*Autoevaluación 22.6* Comparar los factores que determinan los colores característicos de los metales y no metales transparentes.

(Respuesta en www.reverte.com/microsites callister2e).

## 22.10 OPACIDAD Y TRANSLUCIDEZ EN DIELÉCTRICOS

El grado de translucidez o de opacidad de los materiales dieléctricos intrínsecamente transparentes depende en gran parte de sus características de reflexión intema y transmitancia. Muchos materiales dieléctricos, que son intrínsecamente transparentes, pueden convertirse en translúcidos o incluso opacos debido a refracciones y reflexiones internas. Un rayo de luz transmitido se desvía (cambia de dirección) y aparece difuso como consecuencia de los fenómenos de dispersión múltiple. La opacidad aparece cuando la dispersión es tan grande que ningún rayo incidente se transmite a la cara opuesta.

La dispersión interna ocurre de varias maneras. Las muestras policristalinas con índice de refracción anisotrópico suelen aparecer translúcidas. En los límites de grano tienen lugar los fenómenos de reflexión y refracción, que generan desviaciones de los rayos incidentes como consecuencia de pequeñas diferencias del índice de refracción $n$ entre granos vecinos con distinta orientación cristalográfica.

La dispersión de la luz también ocurre en materiales bifásicos cuando una fase se encuentra finamente dispersa dentro de la otra. De nuevo, se produce dispersión del rayo debido a la diferencia de valores del índice de refracción en las dos fases; cuanto mayor es la diferencia, más eficaz es la dispersión. Las vitrocerámicas (Sección 14.11), que pueden contener fase cristalina y fase amorfa, aparece muy transparente si el tamaño de los cristales es más pequeño que la longitud de onda de la luz visible y cuando los índices de refracción de las dos fases son casi idénticos (lo cual es posible mediante el ajuste de la composición).

Las piezas cerámicas suelen tener pequeños poros uniformemente distribuidos, causados por el proceso de fabricación, y estos poros también actúan dispersando la luz.

La Figura 22.10 muestra las diferencias en las características de transmisión óptica de muestras de óxido de aluminio monocristalino, pol¡cristalino denso (no poroso) y policristalino poroso (5% de porosidad). Mientras los monocristalcs son totalmente transparentes, los materiales policristalinos densos son translúcidos y los porosos son opacos.

Los materiales poliméricos (sin aditivos y sin impurezas) muestran una relación directa entre grado de translucidez y cristalinidad. En los límites entre regiones amorfas y cristalinas ocurren dispersiones de la luz visible, a causa de la diferencia de índices de

**Figura 22.10** Transmisión de la luz a través de tres muestras de óxido de aluminio. De izquierda a derecha: monocristal de zafiro, transparente; material policristalino denso (no poroso), translúcido; y material policristalino que contiene aproximadamente 5% de porosidad, opaco. (Muestras preparadas por P. A. Lessing).

refracción. En materiales polímeros altamente cristalinos el grado de dispersión es elevado y se comportan como translúcidos y, a veces, como opacos. Los polímeros muy amorfos son completamente transparentes.

# Aplicaciones de fenómenos ópticos

## 22.11 LUMINISCENCIA

**luminiscencia**

La luminiscencia es el fenómeno que experimentan algunos materiales capaces de absorber energía y luego volverla a emitir en forma de luz visible. Los fotones de luz emitida se generan por transiciones electrónicas en el sólido. Se absorbe energía al promover un electrón a un estado excitado; se emite luz visible cuando cae a un estado energético inferior si 1,8 cV < $h\nu$ < 3,1 cV. La energía absorbida se aporta como radiación electromagnética de alta energía (que causa transiciones desde la banda valencia a la banda conducción) mediante la luz ultravioleta, mediante electrones de alta energía o mediante energías térmica, mecánica o química. Además, la luminiscencia se clasifica según el tiempo que dura la emisión de luz después de la absorción. Si la nueva emisión dura menos de un segundo, el fenómeno se denomina fluorescencia y si dura más se denomina fosforescencia. Algunos sulfuras, óxidos, wolframatos y un número reducido de materiales orgánicos son fluorescentes o fosforescentes. Generalmente los materiales puros no presentan estos fenómenos, pero sí los materiales que contienen impurezas en concentraciones controladas.

**fluorescencia**

**fosforescencia**

La luminiscencia tiene muchas aplicaciones. Las lámparas de fluorescencia constan de un tubo de vidrio, cuya superficie interna está recubierta de silicatos o wolframatos especialmente preparados. Dentro del tubo hay vapor de mercurio que, al producirse una descarga eléctrica, genera luz ultravioleta. Cuando esta luz incide en el recubrimiento fluorescente, emite luz blanca. Las lámparas (o bombillas) de los *fluorescentes compactos,* LFC *(Compact Fluorescence Lights,* CLF), están reemplazando a las bombillas incandescentes convencionales. Estas bombillas de CFL se construyen a partir de un tubo cunado o doblado para que encaje en el espacio anteriormente ocupado por la bombilla incandescente y se pueda instalar en los accesorios correspondientes. Los fluorescentes compactos emiten la misma cantidad de luz visible, consumen entre un quinto y un tercio de la energía eléctrica y tienen tiempos de vida mucho más largos que las bombillas incandescentes. Sin embargo, son más caros y el reciclaje es más complicado, ya que contienen mercurio.

## 22.12 FOTOCONDUCTIVIDAD

La conductividad de los materiales semiconductores depende del número de electrones de la banda de conducción y también del número de huecos de la banda de valencia (Ecuación 19.13). La energía térmica asociada con las vibraciones de red puede excitar a los electrones y generar huecos y/o electrones libres (Sección 19.6). Como consecuencia de las transiciones electrónicas inducidas por fotones, en las cuales se absorbe luz, se pueden generar transportadores de carga adicionales; este incremento de conductividad se denomina fotoconductividad. De este modo, cuando se ilumina una muestra de material fotoconductivo, aumenta la conductividad.

**fotoconductividad**

Este fenómeno se utiliza en los fotómetros fotográficos, que miden una corriente fotoconducida, ya que su magnitud es función directa de la intensidad de luz incidente o de la velocidad a la que los fotones de luz golpean el material. Desde luego, la radiación de luz visible debe inducir transiciones electrónicas en el material semiconductor; el sulfuro de cadmio se utiliza habitualmente en fotómetros.

La luz del sol se convierte directamente en energía eléctrica en las células solares, que también emplean semiconductores. En cierto aspecto, el funcionamiento de estos dispositivos es el inverso del de los diodos emisores de luz. Se utiliza una unión *p-n* en la cual los electrones y los huecos fotoexcitados se alejan de la unión, en direcciones opuestas, y formar parte de una corriente externa, como ilustra el diagrama *(a)* del inicio del capítulo.

## CONTENIDOS INNOVADORES

### *Diodos emisores de luz (LED)*

En la Sección 19.15 se comentan las uniones*p-n* de los semiconductores y cómo pueden ser utilizados como diodos o como rectificadores de una corriente eléctrica.[1] En algunas situaciones, cuando un potencial de polarización directa de magnitud relativamente alta se aplica a través de un diodo con una unión *p-n,* se emite luz visible (o radiación infrarroja). Esta conversión de la energía eléctrica en energía de la luz se denomina electroluminiscencia, y el dispositivo que lo produce se denomina diodo emisor de luz (LED, Light-emitting diode). El potencial de polarización directa atrae electrones en el lado *n* hacia la unión, donde algunos de ellos pasan (o se "inyecta") al lado *p* (Figura 22.1 la). Aquí, los electrones son los portadores de carga minoritarios y por lo tanto se "recombinan" (o son aniquilados) con los huecos en la región

electroluminiscencia

diodo emisor de luz (LED)

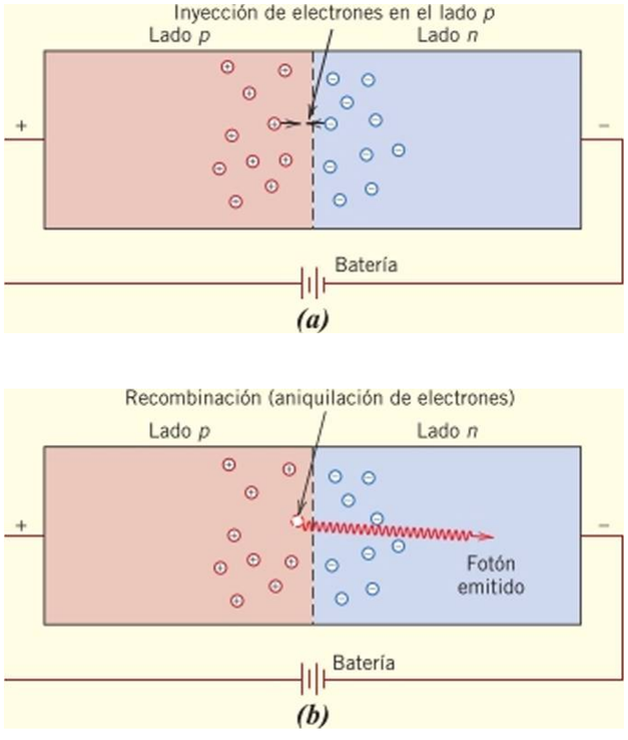



**Figura 22.11** Diagrama esquemático de un semiconductorp-n de conexiones polarizadas que muestra *(a)* la inyección de un electrón desde el lado *n* al lado /?, y (/>) la emisión de un fotón de luz. por recombinación del electrón con un hueco.

cerca de la unión, de acuerdo con la Ecuación 22.17, donde la energía se convierte en fotones de luz (Figura 22.1 ló). Un proceso análogo se produce en el lado p, los huecos viajan hacia la unión y se recombinan con los electrones mayoritarios en el lado *n.*

Los semiconductores de silicio y germanio elementales no son adecuados para los LED, debido a la naturaleza y estructura del intervalo prohibido de energía. Por el contrario, algunos de los compuestos semiconductores III-V tales como el arseniuro de galio (GaAs) y fosfuro de indio (InP) y aleaciones compuestas de estos materiales (p. cj., $GaAs_vP_{(|-x>}$, donde *x* es un pequeño número menor que la unidad) se utilizan con frecuencia. La longitud de onda (es decir, el color) de la radiación emitida está relacionada con el intervalo prohibido del semiconductor (que normalmente es el mismo para ambos lados *p-n* del diodo). Por ejemplo, los colores rojo, naranja y amarillo aparecen en el sistema de GaAs-InP. Los LED azules y verdes también se han desarrollado utilizando aleaciones semiconductoras (Ga,In)N. Por lo tanto, con este complemento de colores, se pueden fabricar pantallas con todos los colores utilizando LED.

Aplicaciones importantes de semiconductores LF.D incluyen relojes digitales y pantallas de relojes iluminados, ratones ópticos (dispositivos informáticos de entrada) y escáneres de películas. Los controles remotos electrónicos (para televisores, reproductores de DVD. etc.) también usan LED que emiten un haz infrarrojo; estas señales codificadas se reciben en los detectores de los dispositivos receptores. Además, los LED están siendo utilizados como fuentes de luz, ya que son más eficientes energéticamente que las bombillas incandescentes, generan muy poco calor y tienen una vida de servicio más larga (porque no hay filamento que se pueda fundir). La mayoría de las nuevas señales de control de tráfico utilizan LED en lugar de bombillas de incandescencia.

En la Sección 19.17 se ha mencionado que algunos materiales poliméricos pueden ser semiconductores (tanto de tipo *n* como *p).* Como consecuencia, es posible fabricar diodos emisores de luz a partir de polímeros, de los cuales hay dos tipos: (1) los *diodos emisores de luz orgánicos* (OLED. *Oigante light-emitting di odes),* que tienen pesos moleculares

[1]En la Figura 19.21 se muestra la distribución esquemática de electrones y huecos a ambas caras de una unión sin potencial eléctrico aplicado, con polaridad directa y con polaridad inversa. En la Figura 19.22 se muestra la relación característica corriente-voltaje para una unión *p-n.*

relativamente bajos; y (2) *diodos emisores de luz de polímero* de alto peso molecular (PLF.D, *Polymer light-emitting diodes}*. Para estos tipos de LED, los polímeros amorfos se utilizan en forma de capas delgadas que se intercalan junto con contactos eléctricos (ánodos y cátodos). /\ fin de que la luz sea emitida desde el LED, uno de los contactos debe ser transparente. La Figura 22.12 es una ilustración esquemática que muestra los componentes y configuración de un OLED. Se consigue una amplia variedad de colores utilizando OLED y PLED, y se puede producir más de un solo color o a partir de cada dispositivo (que no es posible con semiconductores LED). Así, combinando colores es posible la generación de luz blanca.

Aunque los semiconductores LED suelen tener tiempos de vida más largos que los emisores orgánicos, los OLED/PLED tienen diversas ventajas. Además de la posibilidad de generación de múltiples colores, son más fáciles de fabricar (por "impresión" en sustratos con impresoras de inyección de tinta), son relativamente baratos, tienen perfiles más delgados y pueden generar imágenes a todo color y de alta resolución. Las pantallas OLED están siendo comercializadas para su uso en cámaras digitales, teléfonos móviles y componentes de audio de coche. Las aplicaciones potenciales incluyen pantallas más grandes para los televisores, ordenadores y carteleras. Además, con la combinación adecuada de materiales, estas pantallas también pueden ser flexibles. Cuesta imaginar una pantalla de ordenador o de televisor que pueda enrollarse como una pantalla de proyección, o un dispositivo de iluminación que pueda colocarse alrededor de una columna arquitectónica, envolviéndola, o montado sobre una pared de la sala para proporcionar un fondo de pantalla siempre cambiante.

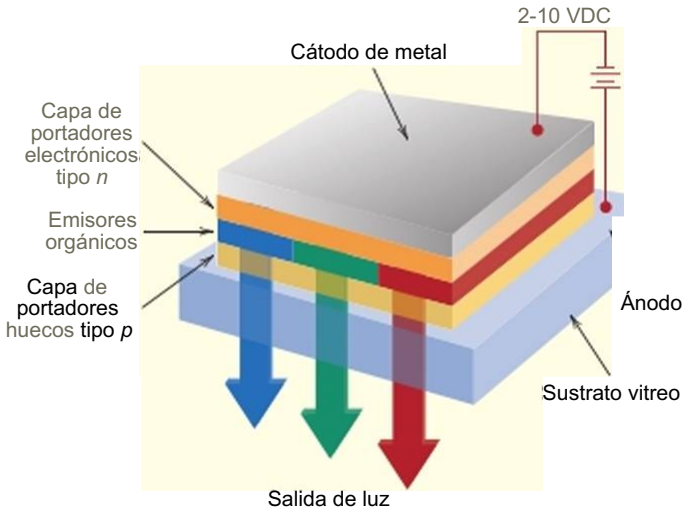



Figura 22.12 Diagrama esquemático que muestra los componentes y configuración de un diodo emisor de luz orgánico (OLED, *Organic light-emitting diode}*. (Reproducción autorizada por la publicación *Silicon Chip).*

Fotografía que muestra una pantalla de LED de grandes dimensiones situada en la esquina de Broadway con la calle 43 en la ciudad de New York.

***Autoevaluación 22.7*** El seleniuro de zinc (ZnSe), semiconductor que tiene un intervalo prohibido *(gap}* de 2,58 eV, ¿es fotoconductor cuando se expone a la radiación de luz visible? ¿Por qué sí o por qué no?

(Respuesta en www.reverte.com microsites callistcr2c).

## 22.13 LÁSERES

Todas las transiciones electrónicas radiactivas, es decir, las que generan radiación electromagnética, que se han comentado en apartados previos, son *espontáneas',* un electrón cae desde un estado energético superior a otro inferior sin provocación externa. Estas transiciones ocurren independientemente unas de otras y en instantes aleatorios, produciendo una radiación incoherente, ya que las ondas de luz están desfasadas unas respecto a las otras. En un láser, sin embargo, se genera luz coherente provocada por transiciones electrónicas iniciadas por estímulos externos. La palabra láser viene del acrónimo *Light Amplification by Stimtdated Emission ofRadiation* (amplificación de luz por emisión estimulada de radiación).

láser

Aunque existen diferentes variedades de láser, el principio de su funcionamiento se explica utilizando el láser de rubí en estado sólido. El rubí es un monocristal de ALO!, (zafiro) con adición de, aproximadamente, un 0,05% de iones Cr' . Estos iones aportan al rubí un característico color rojo (Sección 22.9) y también estados electrónicos esenciales para la función láser. El láser de rubí tiene forma de barra, con sus extremos planos, paralelos y muy pulidos. Estos extremos se recubren con plata, de modo que uno sea totalmente reflectante y el otro parcialmente transparente.

El rubí se ilumina con una lámpara de xenón (Figura 22.13). Antes de la exposición a la luz, prácticamente todos los iones $Cr^3$ ocupan el estado fundamental y los electrones están situados en los estados de menor energía (Figura 22.14). Sin embargo, los fotones de longitudes de onda de 0,56 pm de la lámpara de xenón excitan los electrones de los iones $Cr^{3'}$ hasta los estados de energía más elevados. Estos electrones pueden caer al estado fundamental por dos caminos diferentes. Algunos caen directamente y las emisiones de fotones asociadas no forman parte del rayo láser. Otros electrones caen a un estado intermedio mctacstable (trazo EV/, Figura 22.14), donde pueden permanecer durante unos 3 ms (milisegundos) antes de la emisión espontánea (trazo *MG).* En términos de los procesos electrónicos, 3 ms es un tiempo relativamente largo, lo que significa que pueden ocuparse gran número de estos estados metaestables. Esta situación se indica en la Figura 22.15/?.

La emisión inicial y espontánea de fotones a causa de unos pocos de estos electrones es el estímulo que dispara una avalancha de emisiones de los electrones que ocupan posiciones metaestables (Figura 22.15c). Algunos de los fotones, que se desplazan paralelamente

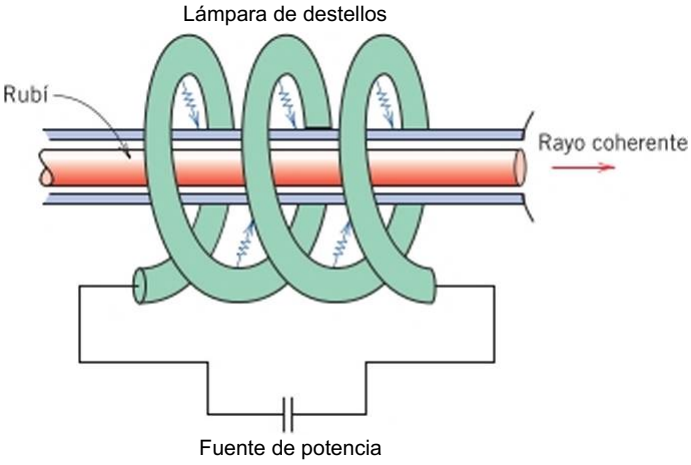



**Figura 22.13** Esquema de un láser de rubí y de una lámpara de destellos de xenón. (De R. M. Rose, L. A. Shepard y J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials,* Vol.4, *Electronic Properties.* Copyright ©1966 por John Wiley & Sons, New York. Reproducción autorizada por John Wiley & Sons, Inc.).

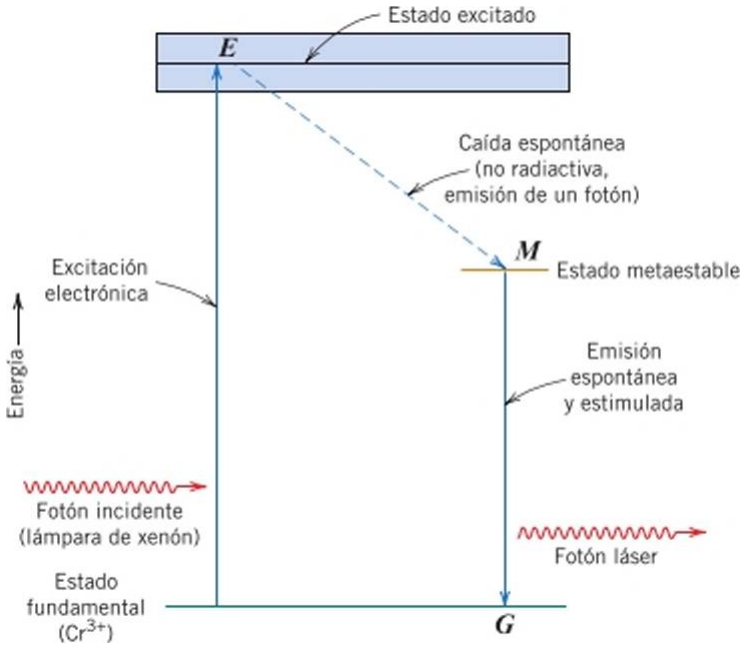



**Figura 22.14** Diagrama de energía para el láser de rubí, mostrando los caminos de excitación y de caída electrónica.

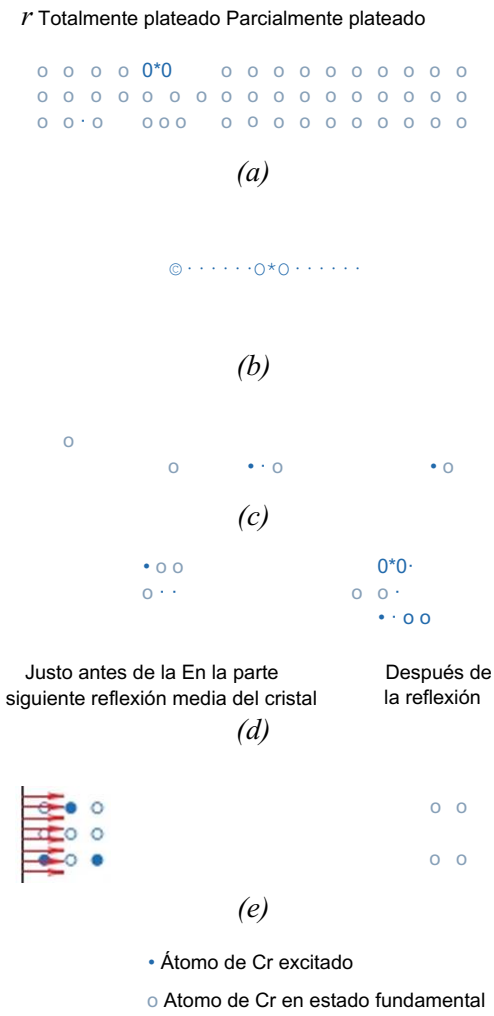



Figura 22.15 Representación esquemática de la amplificación de la luz por emisión estimulada para un láser de rubí, *(a)* Iones cromo antes de la excitación, *(b)* Electrones de algunos átomos de cromo que se excitan a estados de energía superior mediante la lámpara de destellos de xenón. (c) La emisión desde estados electrónicos metaestablcs se inicia o se estimula mediante fotones emitidos espontáneamente, *(d)* Después de la reflexión en los extremos rccubicrtos de plata, los fotones continúan estimulando la emisión a medida que van pasando de un extremo al otro de la barra, (e) Finalmente, a través del extremo parcialmente plateado, se emite un intenso rayo de luz coherente. (De R. M. Rose, L. A. Shepard y J. Wulff, *The Structure and Properties qf Materials,* Vol. 4, *Electronic Properties.* Copyright ©1966 por John Wiley & Sons, New York. Reproducción autorizada por John Wiley & Sons, Inc.).

al eje de la barra de rubí, cruzan el extremo parcialmente plateado y los que inciden en el extremo totalmente plateado se reflejan. Los fotones que no son emitidos en esta dirección axial se pierden. El rayo de luz cruza repetidamente la barra de rubí y su intensidad se incrementa a medida que aumenta la estimulación de las emisiones. Finalmente, del extremo parcialmente plateado de la barra sale un rayo de luz láser de corta duración, de alta intensidad, coherente y altamente colimado (Figura 22.15^). Este rayo rojo monocromático tiene una longitud de onda de 0,6943 pm.

Algunos materiales semiconductores, como el arseniuro de galio, se utilizan también como láseres en la fabricación de CD musicales y en la industria de las modernas telecomunicaciones. Un requisito de estos materiales semiconductores es que la longitud de onda X asociada con la energía del intervalo prohibido debe corresponder a la luz visible, según una modificación de la Ecuación 22.3,

$$X = \frac{6c}{L_g} \qquad (22.20)$$

El valor de X debe estar comprendido entre 0,4 y 0,7 pm. El voltaje aplicado al material excita los electrones desde la banda de valencia a la banda de conducción pasando por el intervalo prohibido; por consiguiente, aparecen huecos en la banda de valencia. Este fenómeno se indica en la Figura 22.16a, donde se muestran las bandas de energía, en una región del material semiconductor, con varios huecos y electrones excitados. Unos pocos electrones y huecos se recombinan espontáneamente. En cada recombinación se emite un fotón de luz. cuya longitud de onda viene dada por la Ecuación 22.20 (Figura 22.16a). Estos fotones estimularán la recombinación de otro par electrón excitado-hueco, Figura 22.166;/ y la producción de fotones adicionales, con la misma longitud de onda y en fase con el fotón

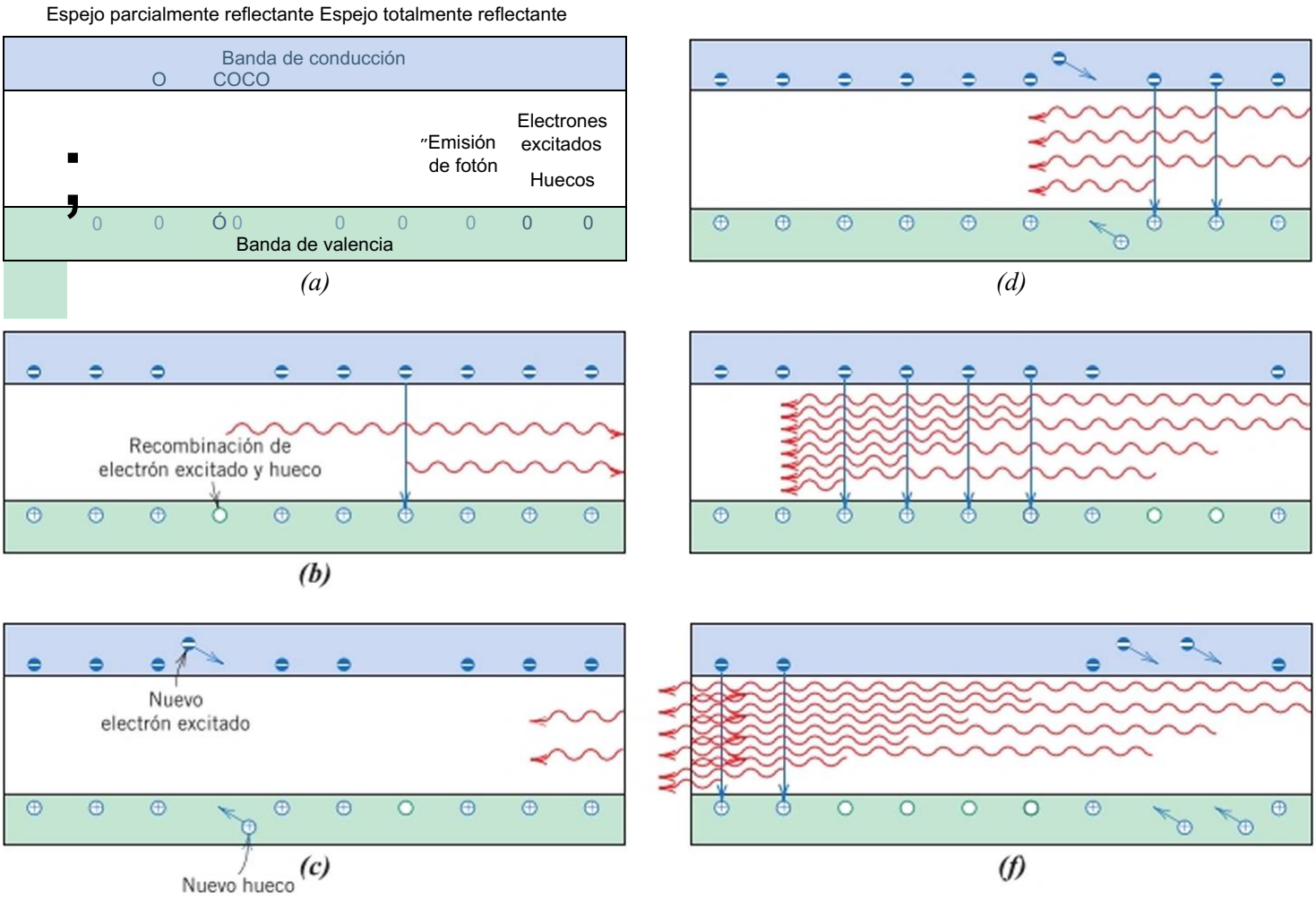



Figura 22.16 Láser semiconductor. Representación esquemática de la recombinación estimulada de electrones excitados de la banda de conducción con huecos de la banda de valencia generando un rayo láser. (</) Un electrón excitado se recombina con un hueco; la energía asociada a esta recombinación se emite en forma de fotón de luz. (ó) El fotón emitido en *(a)* estimula otra recombinación de un electrón excitado con un hueco generando la emisión de otro fotón de luz. (c) Los dos fotones emitidos en *(a)* y (ó) tienen la misma longitud de onda y están en fase, alcanzan el espejo totalmente reflectante del extremo y se reflejan hacia el interior del semiconductor láser. Además, la comente que circula por el semiconductor excita nuevos electrones y genera nuevos huecos, *(d)* y (e) En el semiconductor se estimulan más recombinaciones de electrones excitados con huecos generando fotones de luz adicionales que forman parte del rayo láser monocromático y coherente. (/) Una parte de este rayo láser se escapa a través del espejo parcialmente reflectante del extremo del material semiconductor. (Adaptación de "Photonic Materials", por J. M. Rowcll. Copyright © 1986 por Scientific American, Inc. Reservados todos los derechos).

original. De este modo resulta un rayo monocromático y coherente. Como en el caso del láser de rubí (Figura 22.15), un extremo del láser semiconductor es totalmente reflectante; en este extremo el rayo se refleja dentro del material y estimula otras recombinaciones. El otro extremo del láser es parcialmente reflectante: deja escapar algunos rayos. Además, con este tipo de láser se produce un rayo continuo, siempre que se asegure un voltaje aplicado de valor constante; es decir, una fuente constante de huecos y electrones excitados.

El láser semiconductor está formado por varias capas de materiales semiconductores de diferentes composiciones que se disponen en forma de sándwich entre un metal conductor y un disipador de calor (Figura 22.17). Las composiciones de las capas se seleccionan para concentrar los electrones excitados, los huecos y el rayo láser en la lámina central de arseniuro de galio.

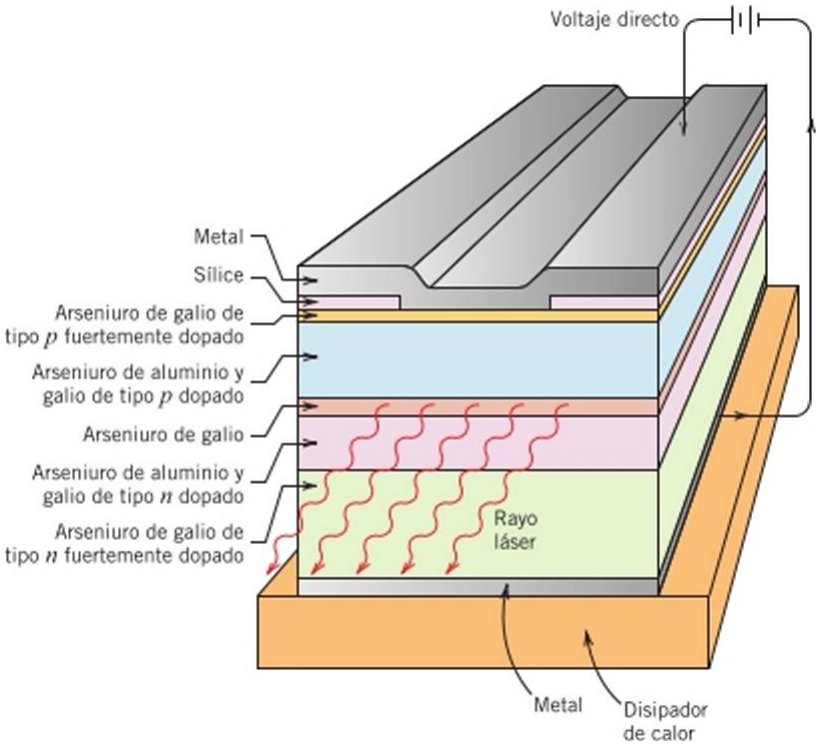



Figura 22.17 Diagrama esquemático que muestra la Sección de las capas de un láser semiconductor de GaAs. Huecos, electrones excitados y rayo láser están confinados en la capa de GaAs por las capas vecinas tipo *n* y *p* de GaAIAs. (Adaptación de "Photonic Materials", por J. M. Rowell. Copyright ©1986 por Scientific American, Inc. Reservados todos los derechos).

En la construcción de láseres, para aplicaciones diversas, se pueden utilizar otras sustancias, entre ellas gases y vidrios. En la Tabla 22.2 se listan varios láseres comunes y sus características. Dado que los rayos de láser se pueden focalizar para producir calor localizado, se utilizan en algunos procedimientos quirúrgicos y para cortar, soldar y mecanizar metales. Los láseres también se utilizan como fuentes de luz para sistemas de comunicación óptica. Además, debido a que el haz es altamente coherente, se pueden utilizar para medir distancias con alta precisión.

Tabla 22.2 Características y aplicaciones de diversos tipos de láser

| Láser | Longitud de onda (pm) | Intervalo medio de potencia | Aplicaciones |
|---|---|---|---|
| Dióxido de carbono | 10,6 | Milivatios a decenas de kilovatios | Tratamiento térmico, soldadura, corte, marcado |
| Nd:YAG | 1,06<br>0,532 | Milivatios a cientos de vatios<br>Milivatios a vatios | Soldadura, taladrado, corte |
| Nd:vidrio | 1,05 | Vatios" | Soldadura pulsante, taladrado |
| Diodos | Visible e infrarrojo | Milivatios a kilovatios | Lectores de códigos de barras, CDs y DVDs, comunicaciones ópticas |
| Argón-ion | 0,5415<br>0,488 | Milivatios a decenas de vatios/<br>Milivatios a vatios | Cirugía, mediciones de distancias, holografías |
| Fibra | Infrarrojo | Vatios a kilovatios | Telecomunicaciones, espectroscopia, armas de energía dirigida |
| Excimer | Ultravioleta | Vatios a centenares de vatios[6] | Cirugía ocular, micromecanizado, microlitografia |

"Aunque los láser de cristal producen potencias medias relativamente bajas, casi siempre se ejecutan en modo pulsante y sus potencias de pico pueden alcanzar niveles de gigavatios.
[6]Excimers son también láseres pulsantes, capaces de alcanzar picos de potencia de decenas de megavatios.

Fuente: ?Xdaptación de C. Breck, .1. J. Ewing y J. Ilecht, *Iniroduclion to Láser Technology,* 4-* edición. Copyright ·© 2012 por John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ. Reproducción autorizada por John Wiley & Sons, Inc.

## 22.14 LA FIBRA ÓPTICA EN LAS COMUNICACIONES

El reciente desarrollo de la tecnología de la fibra óptica ha originado una verdadera revolución en el campo de las comunicaciones. Prácticamente todas las telecomunicaciones se transmiten a través de este medio en lugar de a través de cables de cobre. La transmisión en un cable de conductor metálico es electrónica (con electrones), mientras que al usar fibras ópticamente transparentes, la transmisión de señales es *fotónica* y utiliza fotones de radiación electromagnética o de luz. El uso de sistemas de fibra óptica ha mejorado la velocidad de transmisión, la densidad de la información y la distancia de la transmisión, con una reducción en la tasa de error; además, con las fibras no hay interferencias electromagnéticas. El ancho de banda (velocidad de transferencia de datos) de las fibras ópticas es increíble; en 1 s, una fibra óptica puede transmitir 15,5 terabits de datos a través de una distancia de 7000 km; a este ritmo se tardarían aproximadamente 30 s para transmitir todo el catálogo de ¡Tunes desde New York a Londres. Además, una sola fibra es capaz de transmitir 250 millones de conversaciones telefónicas por segundo. Para ello se necesita tan sólo 0,1 kg de fibra óptica, mientras que se precisarían 30000 kg de cobre para transmitir la misma cantidad de información.

Este apartado se centra en las características de las fibras ópticas, si bien vale la pena hacer primero una breve reseña sobre los componentes y el funcionamiento del sistema de transmisión. En la Figura 22.18 se presenta un diagrama esquemático que muestra estos componentes. La información (p. ej., una conversación telefónica) en formato electrónico en primer lugar debe ser digitalizada en bits, es decir, traducida al lenguaje 1 y 0; esto se realiza en el codificador. Justo al lado está el convertidor para transformar esta señal eléctrica en una señal óptica (fotónica) (Figura 22.18). Este convertidor es normalmente un semiconductor láser que emite luz monocromática y coherente. La longitud de onda normalmente se encuentra entre 0,78 y 1,6 pm, que está en la región infrarroja del espectro electromagnético; las pérdidas por absorción son escasas dentro de esta gama de longitudes de onda. La señal del impulso de salida de este convertidor de láser es en forma de señal de luz; un 1 binario está representado por un impulso de alta energía (Figura 22.19a), mientras que un 0 corresponde a un impulso de baja energía (o ausencia) (Figura 22.19*b).* Estos impulsos fotónicos o señales se introducen en el cable y se transportan a través de la fibra óptica (a veces llamada *guía de ondas)* al extremo de recepción. Para las transmisiones largas, pueden ser necesarios *repetidores.,* éstos son los dispositivos que amplifican y regeneran la señal. Por último, en el extremo receptor, la señal fotónica se reconvierte en una señal electrónica que se dcscodifica (no digitalizada).

El centro de este sistema de comunicación es la fibra óptica, que guia los pulsos de luz a través de largas distancias atenuación (sin pérdida de potencia significativa) de la señal y sin distorsión del impulso. Los componentes de la fibra son el núcleo, el revestimiento y el recubrimiento o cubierta (Figura 22.20). La señal pasa a través del núcleo, mientras que el revestimiento que lo rodea obliga a los rayos de luz a seguir viajando dentro del núcleo; la cubierta exterior protege el núcleo y el revestimiento de posibles daños de abrasión y presiones externas.

En la fabricación de fibra de vidrio se utiliza principalmente sílice de alta pureza y los diámetros de las fibras suelen estar, aproximadamente, entre 5 y 100 pm. Las fibras suelen estar libres de defectos y, por tanto, son notablemente resistentes; durante su producción, las fibras continuas se ensayan para asegurar que cumplan los estándares mínimos de resistencia.

La contención de la luz dentro del núcleo de la fibra es posible por la reflexión interna total, es decir, cualquier rayo de luz que viaja en ángulos oblicuos al eje de la fibra

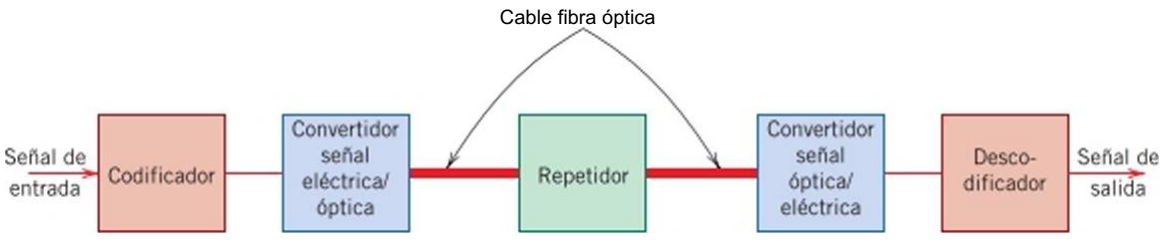



**Figura 22.18**
Diagrama esquemático de los componentes de un sistema de comunicaciones de fibra óptica.

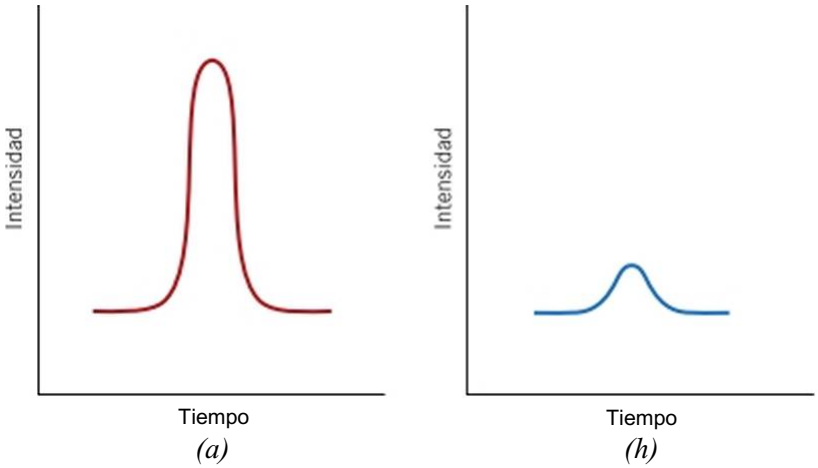



Figura 22.19 Esquema de codificación digital para comunicaciones ópticas. (<-/) Impulso de fotones de alta energía que corresponde a un 1 en el formato binario, (/?) Impulso de fotones de baja energía que representa un 0.

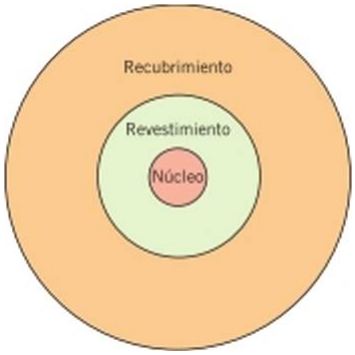



Figura 22.20 Esquema de la Sección transversal de una fibra óptica.

se refleja de nuevo en el núcleo. La reflexión interna se lleva a cabo variando el índice de refracción de los materiales del núcleo y del revestimiento. En este sentido, se utilizan dos tipos de diseños. Con uno de ellos, denominado de *índice escalonado,* el índice de refracción del revestimiento es ligeramente menor que el del núcleo. El perfil del índice y el modo de reflexión interna se muestran en las Figuras 22.21/? y 22.2 U. Para este diseño, el impulso de salida es más amplio que el de entrada (Figuras 22.21c y 22.21c), un fenómeno que no es deseable porque limita la velocidad de transmisión. El ensanchamiento del pulso se debe a que varios rayos de luz, aunque se introduzcan aproximadamente en el mismo instante, llegan a la salida en diferentes momentos, con trayectorias diferentes y, por tanto, con una variedad de longitudes de trayectoria.

El ensanchamiento del pulso se evita en gran medida con el diseño denominado de *índice gradual.* Aquí, a la sílice se le añaden impurezas de tipo óxido de boro ($B_2O_3$) o dióxido de germanio ($GeO_2$), de tal manera que el índice de refracción del vidrio varía parabólicamente a través de la Sección (Figura 22.226). Por tanto, la velocidad de la luz en el núcleo varía con la posición radial, siendo mayor en la periferia que en el centro. En consecuencia, los rayos de luz que circulan a través de la periferia del núcleo van más rápidos en esta región del material que tiene menor índice y llegan a la salida aproximadamente al mismo tiempo que los rayos no desviados que pasan a través de la porción central del núcleo.

Se fabrican fibras excepcionalmente puras y de alta calidad con las más avanzadas y sofisticadas técnicas de procesado, que no se comentan aquí. Se deben eliminar impurezas y otros defectos que podrían absorber, dispersar y atenuar el haz de luz. La presencia de cobre, hierro y vanadio es especialmente perjudicial; en la práctica sus concentraciones

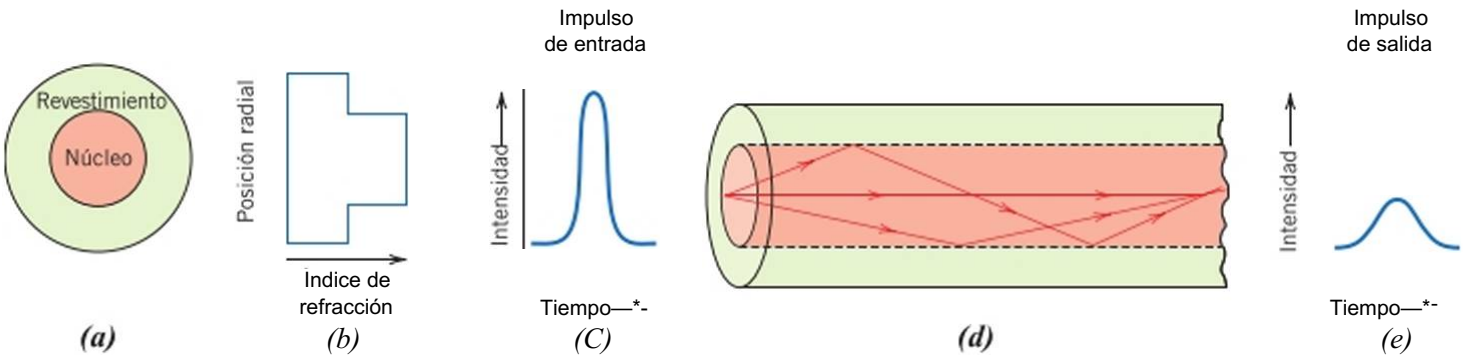



Figura 22.21 Diseño de fibra óptica de índice de refracción escalonado, *(a)* Sección transversal de la fibra, *(b)* Perfil radial del índice de refracción de la fibra, (c) Impulso lumínico de entrada, *(d)* Reflexión interna de los rayos de luz. (e) Impulso lumínico de salida. (Adaptación de S. R. Nagcl, *IEEE Communications Magazine,* vol. 25, N°. 4, p. 34, 1987).

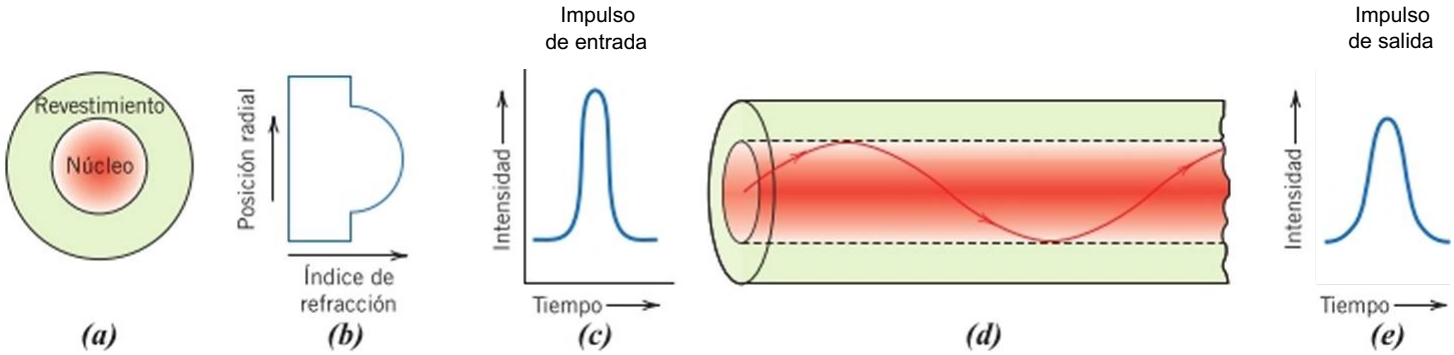



Figura 22.22 Diseño de fibra óptica de índice de refracción gradual, *(a)* Sección transversal de la fibra. (/>) Perfil radial del índice de refracción de la fibra, (c) impulso lumínico de entrada, (</) Reflexión interna de un rayo de luz. *(e)* Impulso lumínico de salida. (Adaptación de S. R. Nagel, *IEEE Communications Magazine,* vol. 25, N° 4, p. 34, 1987).

se reducen a partes por mil millones. Asimismo, los contenidos de agua c iones hidroxilo, como contaminantes, son extremadamente bajos. La uniformidad de las dimensiones de la sección transversal de la fibra y la redondez del núcleo son críticos; las tolerancias de estos parámetros son de 1 pm sobre 1 km de longitud. Además, si las burbujas dentro del vidrio y los defectos superficiales han sido virtualmente eliminados, la atenuación de la luz en este material es imperceptiblemente pequeña. Por ejemplo, la pérdida de potencia a través de una longitud de 16 km de fibra óptica de vidrio es equivalente a la pérdida de potencia a través de una ventana de vidrio ordinario de 25 mm de espesor.

## RESUMEN

**Radiación electromagnética**

- El comportamiento óptico de un material sólido depende de sus interacciones con la radiación electromagnética de longitud de onda correspondiente a la región visible del espectro (de 0,4 pm a 0,7 pm).
- Desde el punto de vista de la mecánica cuántica, la radiación está constituida por fotones (grupos o paquetes *cuantizados* de energía), de modo que sólo puede tener valores específicos de energía.
- La energía del fotón es igual al producto de la constante de Planck por la frecuencia de la radiación (Ecuación 22.3).

**Interacciones de la luz con los sólidos**

- Los posibles fenómenos interactivos que puedan ocurrir cuando la luz pasa de un medio a otro son refracción, reflexión, absorción y transmisión.
- Considerando el grado de transmitancia de la luz, los materiales se pueden clasificar como

  *Transparentes,* en los que la luz se transmite a través del material con relativamente poca absorción y reflexión.

  *Translúcidos,* en los que la luz pasa parcialmente y una fracción se dispersa en el interior del material.

  *Opacos,* en los que toda la luz es dispersada o reflejada, de modo que no se transmite a través del material.

**Interacciones atómicas y electrónicas**

- Una posible interacción entre la radiación electromagnética y la materia es la polarización electrónica, por la que el campo eléctrico, componente de la onda de luz, induce modificaciones en la nube electrónica que rodea al núcleo atómico (Figura 19.32«).
- La absorción y la refracción de la luz son dos consecuencias de la polarización electrónica.
- La radiación electromagnética puede ser absorbida causando la excitación de electrones de un estado energético a otro de mayor energía (Figura 22.3).

**Propiedades ópticas de los metales**

- Los metales aparecen opacos como consecuencia de la absorción y posterior emisión de la radiación lumínica en una delgada capa superficial.
- La absorción tiene lugar por excitación de los electrones desde los estados energéticos ocupados a los niveles energéticos vacíos situados por encima del nivel de Fermi (Figura 22.4«). La nueva emisión (reemisión) tiene lugar cuando se producen transiciones electrónicas en dirección inversa (Figura 22.4/?).
- El color de un metal se debe a la composición espectral de la luz reflejada.

**Refracción**

- La radiación lumínica experimenta refracción en materiales transparentes; es decir, su velocidad disminuye y el rayo de luz se desvía en la intercara.
- El fenómeno de la refracción es consecuencia de la polarización electrónica de los átomos o iones, inducida por el campo eléctrico componente de la onda de luz. Cuanto más grande es el átomo o el ion, mayor es el índice de refracción.

**Reflexión**

- Cuando la luz pasa de un medio transparente a otro con diferente índice de refracción, parte de la luz se refleja en la intercara.
- El grado de reflectancia depende de los índices de refracción de ambos medios y del ángulo de incidencia. Para incidencia normal (perpendicular), la reflectividad se calcula según la Ecuación 22.12.

**Absorción**

- Intrínsecamente, los materiales puros no metálicos pueden ser transparentes u opacos.
  - La opacidad aparece en materiales con un intervalo prohibido relativamente estrecho ($£_g$ < 1,8 eV) en los que la absorción de la energía de un fotón es suficiente para generar la transición electrónica desde la banda de valencia a la banda de conducción (Figura 22.5).
  - Los materiales no metales transparentes tienen un intervalo prohibido mayor que 3,1 cV.
  - Los materiales no metálicos con un intervalo prohibido entre 1,8 y 3,1 eV, sólo absorben una fracción del espectro visible y aparecen coloreados.
- Los materiales transparentes absorben parte de la luz como consecuencia de la polarización electrónica.
- Para materiales aislantes con amplio intervalo de bandas de energía prohibida, y que contienen impurezas, se producen tránsitos electrónicos a los estados electrónicos de las impurezas situadas en el intervalo prohibido, emitiendo fotones de menor energía que la del intervalo prohibido (Figura 22.6).

**Color**

- Los materiales transparentes aparecer coloreados como consecuencia de los rangos específicos de longitud de onda de la luz que son absorbidos selectivamente (por lo general por excitaciones de electrones).
- El color percibido es el resultado de la distribución de la longitud de onda del haz transmitido.

**Translucidez y opacidad en aislantes**

- Los materiales transparentes se convierten en translúcidos u opacos si el rayo de luz incidente experimenta reflexión y/o refracción en el interior.
- La translucidez y la opacidad como resultado de la dispersión interna pueden presentarse en:
  (1) materiales policristalinos con índice de refracción anisotrópico
  (2) materiales bifásicos
  (3) materiales con pequeños poros
  (4) polímeros altamente cristalinos

**Luminiscencia**

- En la luminiscencia, la energía se absorbe como consecuencia de excitaciones electrónicas y se vuelve a emitir como luz visible.

Si este intervalo de tiempo dura menos de I s, el fenómeno se *Wama fluorescencia.* Para intervalos mayores se usa el *término fosforescencia.*

- La *electroluminiscencia* es el fenómeno por el cual la luz es emitida como resultado de la recombinación de electrones libres y huecos inducida en un diodo de polarización directa (Figura 22.11).
- El dispositivo que experimenta electroluminiscencia es el diodo emisor de luz (LED, *Light-emitting diode).*

Fotoconductividad

- *Lafotoconductividad* implica que la conductividad eléctrica de algunos semiconductores se incrementa por transiciones electrónicas fotoinducidas, que generan nuevos electrones libres y huecos.

Láser

- En los láseres se producen rayos de luz coherentes y de elevada intensidad por transiciones electrónicas estimuladas.
- En el láser de rubí, el rayo se genera por electrones que caen desde los estados excitados metaestables al estado fundamental del $Cr^{3+}$.
- El rayo láser de un semiconductor se genera por la recombinación de electrones excitados de la banda de conducción con los huecos de la banda de valencia.

Fibra óptica en comunicaciones

- El uso de tecnologías de fibra óptica en las telecomunicaciones modernas proporciona una transmisión de información libre de interferencias, rápida c intensa.
- Una fibra óptica está compuesta por los elementos siguientes:
  Un núcleo a través del cual se propagan los pulsos de luz
  El revestimiento, que proporciona una reflexión interna total y la contención del haz de luz dentro del núcleo
  El recubrimiento *(coating)* que protege de daños el núcleo y el revestimiento.

## Términos y conceptos importantes

Color
Constante de Planck
Diodos emisores de luz (LED, *Light emitting diode)*
Electroluminiscencia
Estado excitado
Estado fundamental
Fluorescencia
Fosforescencia
Fotoconductividad
Fotón
índice de refracción
Láser
Luminiscencia
Opaco
Refracción
Translúcido
Transparente

## REFERENCIAS


Fox. M., *Optical Properties of Solids,* 2nd edition, Oxford University Press, Oxford, 2010.

Gupta, M. C. y J. Ballato, *The Handbook of Photonics,* 2nd edition, CRC Press, Boca Raton, FL, 2007.

Hecht, J., *Understanding Lasers: An Entry-Level Guide,* 3rd edition, Wiley-1 EEE Press. Hoboken/Piscataway, NJ, 2008.

Kingery, W. D., H. K. Bowen y D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics.* 2nd edition. Wiley, New York, 1976, Chapter 13.

Rogers, A., *Essentials of Photonics,* 2nd edition, CRC Press, Boca Raton, FL, 2008.

Saleh, B. E. A. y M. C. Teich, *Fundamentals of Photonics,* 2nd Edition. Wiley, Hoboken, NJ, 2007.

Svelto, O., *Principles of Lasers,* 5th edition. Springer, New York, 2010.

## CUESTIONES Y PROBLEMAS

### Radiación electromagnética

**22.1** La luz visible con longitud de onda de 6 x 10 m se ve de color naranja. Calcular la frecuencia y la energía de un fotón de esta longitud de onda.

### interacciones de la luz con los sólidos

**22.2** En términos de apariencia y transmitancia de la luz, distinguir entre materiales opacos, translúcidos y transparentes.

### Interacciones atómicas y electrónicas

**22.3** **(a)** Describir brevemente el fenómeno de la polarización electrónica por radiación electromagnética.

**(b)** Citar dos consecuencias de la polarización electrónica en materiales transparentes.

### Propiedades ópticas de los metales

**22.4** Explicar brevemente por qué los metales son opacos a la radiación electromagnética teniendo energías fotónicas dentro de la región visible del espectro.

### Refracción

**22.5** En los materiales iónicos, ¿cómo influye el tamaño de los iones en la extensión de la polarización electrónica?

**22.6** Un material, ¿puede tener un índice de refracción inferior a la unidad? ¿Por qué sí o por qué no?

**22.7** Calcular la velocidad de la luz en el fluoruro de calcio ($CaF_2$) que tiene una constante dieléctrica $r,.$ de 2,056 (a frecuencias del espectro visible) y una susceptibilidad magnéticade-1,43 x 10 \

**22.8** Los índices de refracción de la sílice fundida y del vidrio de sosa-cal para la luz visible son de 1,460 y 1,53, respectivamente. Para cada uno de estos materiales, determinar, utilizando los datos de la Tabla 19.5, la fracción de constante dieléctrica relativa a 60 Hz debida a la polarización electrónica. Despreciar los efectos de la polarización de orientación.

**22.9** Utilizando los datos de la Tabla 22.1, calcular las constantes dieléctricas del vidrio de borosilicato (Pyrex), de la periclasa (MgO), del poli(mctacrilato de metilo) (PMMA) y del polipropileno (PP), y comparar estos valores con los de la Tabla siguiente. Explicar brevemente las discrepancias.

| Material | Constante dieléctrica (1 MHz) |
|---|---|
| Vidrio de borosilicato (Pyrex) | 4,7 |
| Periclasa (MgO) | 9,7 |
| Poli(metacrilato de metilo) (PMMA) | 2,8 |
| Polipropileno (PP) | 2,35 |

**22.10** Describir brevemente el fenómeno de la dispersión en un medio transparente.

### Reflexión

**22.11** Se desea que la rcflcctividad de la luz que incide pcrpcndicularmcntc a la superficie de un medio transparente sea inferior a 6,0%. Indicar cuáles de estos materiales serían buenos candidatos (Tabla 22.1): vidrio de sílice, vidrio Pyrex, corindón, espinela, poliestireno (PS) y politctrafluorctilcno (PTFE). Justificar la respuesta.

**22.12** Explicar brevemente por qué las pérdidas por reflexión del material transparente se minimizan con recubrimientos superficiales.

**22.13** El índice de refracción del corindón ($A1_2O_3$) es anisotrópico. Suponer que la luz visible pasa de un grano a otro, con distinta orientación cristalográfica, incidiendo normalmente al limite de grano. Calcular la rcflcctividad en el límite entre dos granos con índices de refracción de 10,12 y 8,25 cm, respectivamente, en la dirección de propagación de la luz.

### Absorción

**22.14** El telururo de zinc tiene un intervalo prohibido de energía de 2,23 eV. ¿En qué intervalo de longitud de onda de la luz visible es transparente?

**22.15** Explicar brevemente por qué la magnitud del coeficiente de absorción *(¡i* en la Ecuación 22.18) depende de la longitud de onda de la radiación.

**22.16** La fracción de radiación no reflejada que se transmite a través de un material transparente de 10 mm de espesor es 0,90. Si el espesor se incrementa a 20 mm ¿qué fracción de luz se transmite?

### Transmisión

**22.17** Deducir la Ecuación 22.19 a partir de otras expresiones de este capítulo.

**22.18** La transmitancia *T* de un material transparente de 20 mm de espesor a una luz que incide normalmente es de 0,85. Si el índice de refracción de este material es 1,6, calcular el espesor del material que tiene una transmitancia de 0,75. Considerar todas las pérdidas por reflexión.

### Color

**22.19** Explicar brevemente qué determina el color característico de **(a)** un metal y **(b)** un material no metálico transparente.

**22.20** Explicar brevemente por qué algunos materiales transparentes aparecen coloreados mientras que otros son incoloros.

*Opacidad y translucidez en aislantes*

**22.21** Describir brevemente tres mecanismos de absorción en materiales no metálicos.

**22.22** Explicar brevemente por qué los polímeros amorfos son transparentes mientras que los polímeros predominantemente cristalinos son opacos o translúcidos.

*Luminiscencia*
*Fotoconductividad*
*Láser*

**22.23** **(a)** Describir brevemente el fenómeno de la luminiscencia.

**(b)** ¿Cuál es la diferencia entre fluorescencia y fosforescencia?

**22.24** Describir brevemente el fenómeno de la fotoconductividad.

**22.25** Explicar brevemente el funcionamiento del fotómetro fotográfico.

**22.26** Describir cómo funciona un láser de rubí.

**22.27** Calcular la diferencia energética entre los estados electrónicos metaestable y fundamental para el láser de rubí.

*Fibras ópticas en comunicaciones*

**22.28** Al final de la Sección 21.14 se indica que la intensidad de la luz absorbida que pasa a través una longitud de 16 km de fibra óptica de vidrio es equivalente a la intensidad de la luz absorbida a través de un vidrio normal de ventana de 25 mm de espesor. Calcular el coeficiente de absorción *[i* del vidrio de fibra óptica si el valor de *[i* para el vidrio de ventana es 5 x $10^{4}$ mm '.

## PROBLEMA DE DISEÑO

*Interacciones atómica y electrónica*

**22.D1** El arseniuro de galio (GaAs) y el fosfuro de galio (GaP) son compuestos químicos semiconductores que, a temperatura ambiente, forman soluciones sólidas en todas las proporciones y las energías de los intervalos prohibidos son 1,42 y 2,25 eV, respectivamente. El intervalo prohibido de la aleación se incrementa linealmente con las adiciones de GaP (% mol). Se utilizan aleaciones de estos dos materiales para elaborar diodos emisores de luz, generada por tránsitos electrónicos desde la banda de conducción a la banda de valencia. Determinar la composición de la aleación GaAs-GaP que emite luz naranja con una longitud de onda de 0,60 |im.

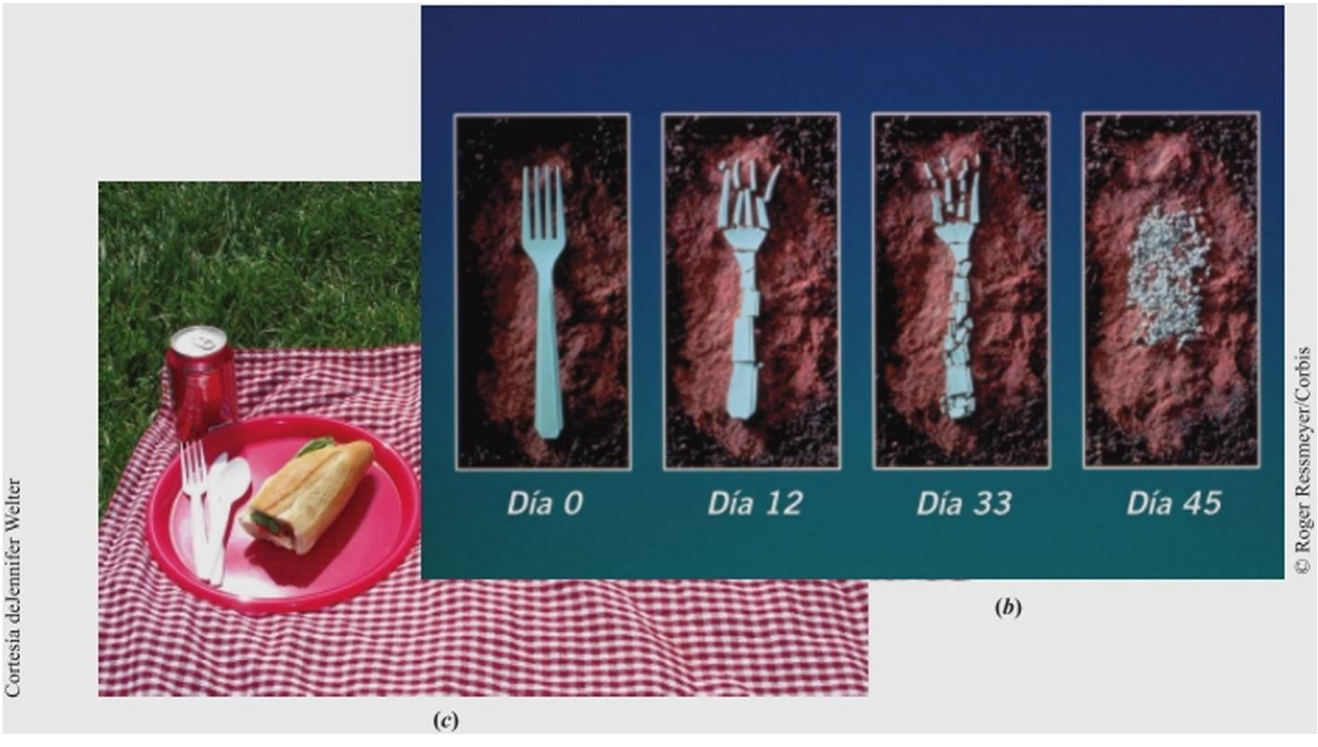
# capitulo 23 Cuestiones económicas, ambientales y sociales en ciencia e ingeniería de materiales

(a) Latas de refrescos elaboradas con una aleación de aluminio (izquierda) y con acero (derecha). La lata de acero se ha corroído significativamente y, por tanto, es biodegradable y no reciclable. Por el contrario, la lata de aluminio es reciclable pero no es biodegradable porque experimenta muy poca corrosión.

Ü William D. Callister, Jr.

*(a)*

(ó) Tenedor elaborado con polímero biodegradable PLA (ácido poliláctico) en diversas etapas de degradación. Como se indica, el proceso de degradación total duró unos 45 días.




*(b)*

*(c)*

(c) Artículos de picnic familiar, algunos de los cuales son reciclables y/o posiblemente no biodégradables (uno de ellos es comestible).

## ¿POR QUÉ ESTUDIAR *Cuestiones económicas, ambientales y sociales en ciencia e ingeniería de materiales?*

En ingeniería es esencial conocer y comprender los aspectos económicos, ya que las empresas e instituciones pretenden obtener beneficios a partir de los productos que elaboran. En ingeniería de materiales, las decisiones que se toman tienen consecuencias económicas, tanto en los costes de los materiales como en los de producción.

La concienciación en los problemas ambientales y sociales es importante en ingeniería porque, con el tiempo, se están demandando cada vez más recursos naturales. Además, los niveles de contaminación son cada vez cada vez mayores. Las decisiones en ingeniería de materiales tienen impacto en el consumo de materias primas y de energía, en la contaminación de las aguas y de la atmósfera, en la salud humana, en el cambio climático global y en la capacidad de la sociedad de consumo para reciclar o disponer de productos usados. La calidad de vida de las generaciones presentes y futuras depende, en cierta medida, de cómo estas cuestiones se enfoquen por parte de la comunidad internacional de ingeniería.

Objetivos de aprendizaje
Después de estudiar este capítulo se debería poder hacer lo siguiente:

1. Citar y discutir brevemente tres factores que afectan a los costes de un producto y que la ingeniería puede controlar.
2. Elaborar el diagrama del ciclo total de materiales y discutir brevemente temas relevantes que corresponden a cada etapa de este ciclo.
3. Enumerar las dos entradas y las cinco salidas del esquema de evaluación del análisis o evaluación del ciclo de vida.
4. Citar aspectos que son relevantes en la filosofía del diseño de productos llamada "ecodiseño".
5. Discutir cuestiones de reciclaje/desechabilidad relativos a (a) metales, (b) vidrio, (c) plástico y caucho, y (d) materiales compuestos.

### 23.1 INTRODUCCIÓN

En los capítulos anteriores se han comentado diversos temas de ciencia de materiales e ingeniería de materiales que incluyen criterios a utilizar en el proceso de selección de materiales. Muchos de estos criterios de selección se refieren a las propiedades del material o combinaciones de propiedades (mecánicas, eléctricas, térmicas, de resistencia a la corrosión, etc.), en tanto que el rendimiento de un componente depende de las propiedades del material del que está hecho. La proccsabilidad o facilidad de fabricación de un componente también juega un papel importante en el proceso de selección. En este libro, de una forma u otra, se han abordado prácticamente todos estos temas de caracterización de propiedades y de procesos de fabricación.

En la práctica de ingeniería, para el desarrollo de un producto comercializable se han de considerar otros criterios importantes. Algunos de estos son de naturaleza económica, que, en cierta medida, no están relacionados con los principios científicos y prácticos de la ingeniería pero, sin embargo son significativos para decidir si un producto es competitivo en el mercado comercial. Otros criterios que deben ser abordados involucran cuestiones ambientales y sociales, relacionadas con la contaminación, con la eliminación de residuos, con el reciclaje de materiales, con aspectos de toxicidad y de consumos de energía. En este capítulo final se ofrecen reseñas relativamente breves de las consideraciones económicas, ambientales y sociales que son importantes en la práctica de la ingeniería.

# Consideraciones económicas

La práctica de la ingeniería implica el uso de principios científicos para diseñar componentes y sistemas de manera fiable y satisfactoria. Otra fuerza impulsora fundamental en la práctica de la ingeniería es la economía, ya que cualquier empresa o institución debe obtener un beneficio de los productos que fabrica y comercializa. Con la ingeniería se puede diseñar un componente perfecto; sin embargo, una vez fabricado, debe ponerse a la venta a un precio que sea atractivo para el sector de consumo y reportar los beneficios adecuados a la empresa.

Por otra parte, en el mundo actual y en el mercado global, los aspectos económicos no siempre se refieren al coste final de un producto. Muchos países tienen regulaciones específicas respecto a los productos químicos utilizados, a las emisiones de $CO_2$ y a los procedimientos de fin de vida de los materiales. Las empresas deben considerar una gran variedad de esos factores. Por ejemplo, en algunos casos, eliminar productos químicos tóxicos (regulados) en un producto resulta de un proceso de fabricación más barato.

Aquí sólo se proporciona un breve resumen de las consideraciones económicas más importantes que se aplican en la ingeniería de materiales. Al final del capítulo se proporcionan referencias que abordan estos aspectos económicos en detalle, para su eventual consulta.

La ingeniería de materiales tiene control sobre tres factores que afectan al coste de un producto: (1) el diseño de un componente, (2) los materiales utilizados y (3) la o las técnicas de fabricación. Estos factores están relacionados entre sí, ya que el diseño de componentes puede afectar o limitar qué material se ha de utilizar, y tanto el diseño del componente como el material utilizado pueden influir en la elección de la o las técnicas de fabricación. A continuación se comentan brevemente las consideraciones económicas para cada uno de estos factores.

## 23.2 DISEÑO DE COMPONENTES

Una paite del coste de un componente se asocia con su diseño. En este contexto, el diseño de los componentes comprende la especificación de tamaño, forma y configuración, que afectan al rendimiento de los componentes en servicio. Por ejemplo, si estarán sometidos a esfuerzos mecánicos, será necesario un análisis del estado o la distribución de tensiones. Los planos detallados de un componente se elaboran, normalmente, por ordenador, utilizando software creado para esta función específica.

Un componente es, a menudo, parte de un complejo dispositivo o sistema que consiste en un gran número de componentes (p. cj., un televisor, un automóvil, un reproductor/grabador de DVD, etc.). Así, el diseño debe tener en cuenta la contribución de cada componente al funcionamiento eficaz del sistema completo.

El coste aproximado de un producto se determina a partir del diseño, incluso antes de la fabricación del producto. Por tanto, un diseño creativo y una selección de materiales apropiada pueden tener un impacto significativo más adelante.

El diseño de componentes es un proceso muy iterativo que implica numerosos compromisos y compensaciones. En ingeniería se ha de tener en cuenta que el diseño óptimo de un componente puede no ser posible debido a las limitaciones del sistema.

## 23.3 MATERIALES

En términos económicos, los materiales se deben seleccionar con la combinación de propiedades adecuada y más económica, que también puede incluir consideraciones de disponibilidad. Una vez que se ha seleccionado una familia de materiales que satisfagan las restricciones de diseño, las comparaciones de costes de los distintos materiales candidatos se pueden hacer según coste por pieza o elemento. El precio del material se indica, generalmente, por unidad de masa. El volumen del componente se puede determinar a partir de sus dimensiones y geometría, y se convierte luego en masa utilizando la densidad del material. Además, durante los procesos de fabricación hay, por lo general, algunos desperdicios inevitables de material que también se deben tener en cuenta en estos cálculos. Los precios relativos de una amplia variedad de materiales de ingeniería se proporcionan en el Apéndice C.

## 23.4 TÉCNICAS DE FABRICACIÓN

Como se ha comentado, la elección del proceso de fabricación está influenciada tanto por la selección de materiales como por el diseño. El proceso de fabricación se compone normalmente de operaciones primarias y secundarias. *Operaciones primarias* son aquellas que convierten la materia prima en una parte reconocible (fusión y moldeo, conformado de plásticos, compactación de polvos, etc.), mientras que las *operaciones secundarias* son las que se utilizan posteriormente para producir piezas acabadas (p. cj., tratamientos térmicos, soldadura, esmerilado, pintura, decoración). Las principales consideraciones de costes, para

estos procesos, incluyen bienes de equipo, herramientas, mano de obra, reparaciones, tiempo de inactividad de la maquinaria y gestión de residuos. En este análisis de costes, la tasa de producción es una consideración importante. Si un elemento es un componente de un sistema, entonces los costes de montaje también deben ser abordados. Por último, hay costes asociados con la inspección, el empaquetado y el transporte del producto final.

Paralelamente, se han de considerar también otros factores que no están directamente relacionados con el diseño, con la selección de materiales o con los procesos de fabricación, pero que sí influyen en el precio de venta del producto. Estos factores incluyen la mano de obra, los beneficios sociales, el trabajo de gestión y supervisión, la inversión en investigación y desarrollo, los gastos de propiedad y alquiler, seguros, impuestos, etc.

# Consideraciones ambientales y sociales

Las tecnologías modernas y la fabricación de sus productos asociados tienen sus consecuencias c impactos en la sociedad, en ocasiones positivos y en otras adversos. Además, estos impactos son de tipo económico y ambiental y tienen alcance internacional en la medida en que (1) los recursos necesarios para una nueva tecnología a menudo provienen de muchos países diferentes; (2) la prosperidad económica resultante del desarrollo tecnológico tiene un alcance global, y (3) los impactos ambientales pueden extenderse más allá de las fronteras de un solo país.

Los materiales juegan un papel crucial en este esquema tccnología-cconomía-mcdio ambiente. Un material que se utiliza en un determinado producto final y después se desecha, pasa a través de varias etapas o fases, representadas en la Figura 23.1, según el denominado efe/o *integral de los materiales* o simplemente cíc/o *de materiales* y representa el circuito de la vida de un material "[4]de la cuna a la tumba". Empezando por el extremo izquierdo de la Figura 23.1, las materias primas se extraen de sus entornos terrestres naturales por diversos procesos (minería, perforación, cosecha, etc.). Estas materias primas se purifican, se refinan y se convierten en productos a granel, como metales, cemento, petróleo, caucho y fibras. Procesos posteriores de síntesis proporcionan productos que son los que pueden denominarse *materiales de ingeniería,* tales como aleaciones metálicas, polvos

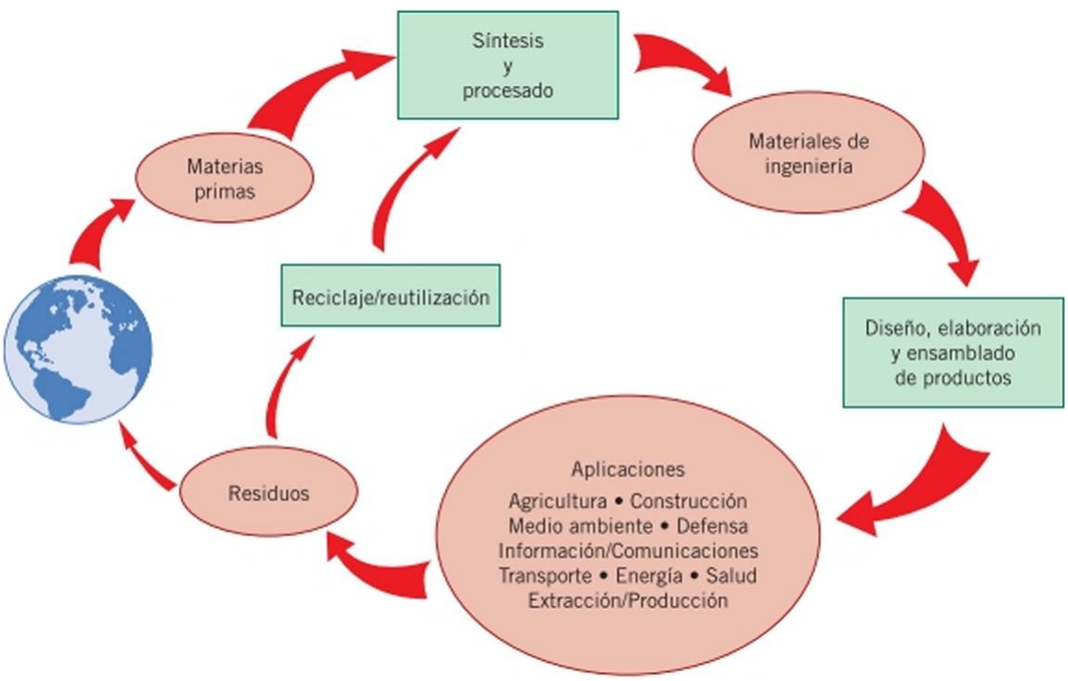



Figura 23.1 Representación esquemática del ciclo de vida de los materiales. (Adaptación de M. Cohén, *Advanced Materials & Processes,* Vol. 147, No. 3, p. 70, 1995. Copyright © 1995 por ASM International. (Reproducción autorizada por ASM International, Materials Park, OH).

cerámicos, vidrio, plásticos, materiales compuestos, semiconductores y elastómeros. A continuación, estos materiales de ingeniería son conformados, tratados y ensamblados en forma de componentes, dispositivos y aparatos, listos para su uso o consumo. Esto sería la etapa de "diseño de producto, manufactura y ensamblado" de la Figura 23.1. Los productos se compran y se utilizan (etapa de "aplicaciones") hasta que se desgastan o se vuelven obsoletos y se descartan. En este momento, los componentes o bien se reciclan/reutilizan (con lo que vuelven a entrar en el ciclo de los materiales) o bien se gestionan como residuos, tanto si se incineran como si acaban como desechos sólidos en los vertederos, regresando a la Tierra y completando el ciclo de los materiales.

Se ha estimado que en todo el mundo, se extraen del planeta Tierra unos 15 mil millones de toneladas de materias primas cada año; algunas de ellas son renovables y otras no. A medida que pasa el tiempo, cada vez es más evidente que la Tierra es prácticamente un sistema cerrado en relación con sus materiales constituyentes y que sus recursos son finitos. Además, como las sociedades maduran y la población aumenta, los recursos disponibles se hacen más escasos y se requiere una mayor atención y un uso más eficaz de estos recursos, en relación con el ciclo de los materiales.

Además, a cada etapa del ciclo hay que suministrarle energía. En Estados Unidos se ha estimado que aproximadamente la mitad de la energía consumida por las industrias manufactureras se destina a producir y fabricar materiales. La energía es un recurso que, en cierto modo, limita la oferta y se deben tomar medidas para su conservación y utilización eficaz en los procesos de producción, aplicación y eliminación de los materiales.

Por último, hay que considerar el impacto y las interacciones con el medio natural en todas las etapas del ciclo de los materiales. Las condiciones de la atmósfera terrestre, del agua y de los suelos dependen en gran medida del cuidado con que se haya recorrido el ciclo de los materiales. El resultado de la extracción de materias primas comporta, sin duda, algunos daños y el deterioro del paisaje ecológico. Los productos contaminantes pueden ser generados y expulsados al aire o vertidos al agua durante las etapas de síntesis y procesamiento; además, cualquier sustancia química tóxica que se produzca debe ser eliminada o descartada. Cualquier producto final, dispositivo o equipo debe estar diseñado de manera que durante toda la vida útil tenga el mínimo impacto sobre el medio ambiente. También, para el final de su vida de un producto, es conveniente establecer una previsión para el reciclaje de los materiales con que se han elaborado sus componentes, o, por lo menos, para que su eliminación tenga el mínimo impacto ecológico (que sea biodegradable).

El reciclaje de productos usados como alternativa a deshacerse de ellos como residuos, es un enfoque deseable por varias razones. En primer lugar, porque el uso de materiales reciclados evita la necesidad de extracción de materias primas de la tierra y, por lo tanto, contribuye a la conservación de los recursos naturales, eliminando cualquier impacto ecológico asociado a la fase de extracción. En segundo lugar, los requisitos de energía para el refinamiento y procesado de materiales reciclados son normalmente menores que para sus alternativas naturales; así, por ejemplo, se requiere aproximadamente 28 veces más cantidad de energía para refinar minerales de aluminio naturales que para reciclar un envase de bebida de aluminio desechado. Por último, no hay necesidad de deshacerse de los materiales reciclados.

Por lo tanto, el ciclo de los materiales (Figura 23.1) es realmente un sistema que implica interacciones e intercambios entre los materiales, la energía y el medio ambiente. Además, la ingeniería del futuro, en todo el mundo, debería entender las interrelaciones entre las diversas etapas con el fin de utilizar los recursos de la Tierra con eficacia y minimizar el impacto ecológico y los efectos adversos que afectan a nuestro medio ambiente.

En muchos países, los aspectos y problemas ambientales se regulan mediante el establecimiento de normas elaboradas por las agencias gubernamentales competentes (p. ej., la eliminación del uso de plomo en componentes electrónicos). Además, desde el punto de vista industrial, estos temas pasan a ser de incumbencia de las ingenierías para que propongan soluciones viables atendiendo a las preocupaciones ambientales existentes y potenciales.

Resolver los problemas ambientales asociados a los procesos de fabricación tiene un efecto en el precio del producto. Un error común es la creencia de que un producto o proceso más respetuoso con el medio ambiente es inherentemente más costoso que uno que

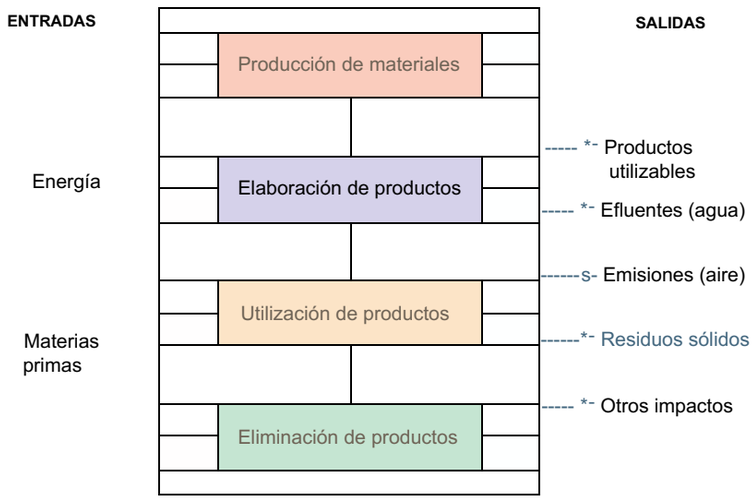



Figura 23.2 Representación esquemática de un inventario de entrada/salida para la evaluación del ciclo de vida de un producto. (Adaptación de J. L. Sullivan y S. B. Young. *Advanced Materials & Processes,* Vol. 147, No. 2, p. 38, 1995. Copyright © 1995 por ASM International. Reproducción autorizada por ASM International. Materials Park, OH).

no lo es. En ingeniería, el pensamiento no convencional *(out-of-the-box)* puede dar lugar a productos o procesos mejores y más baratos. Otra consideración se refiere a cómo se define el coste y, en este sentido, es esencial analizar todo el ciclo de vida y tener en cuenta todos los factores pertinentes (incluyendo la eliminación y las cuestiones de impacto ambiental).

Un enfoque que se está implcmcntado en la industria para mejorar el rendimiento medioambiental de los productos es el denominado *análisis/evahiación del ciclo de vida.* El diseño de productos con este enfoque tiene en cuenta la evaluación ambiental "de la cuna a la tumba" del producto, desde la extracción de materias primas para su fabricación producto, pasando por su utilización y, por último, los aspectos del reciclaje y eliminación. A veces este enfoque también se califica como *diseño verde* o *ecodiseño.* Una importante fase de este enfoque es cuantificar las diversas entradas (materiales y energía) y las salidas (residuos) para cada fase del ciclo de vida; esto está representado esquemáticamente en la Figura 23.2. Además, la evaluación se relaciona con el impacto, tanto global como local, en términos de los efectos sobre la ecología, la salud humana y las reservas de recursos.

Una de las palabras que se ha puesto de moda es *sostenibilidad,* que incluye aspectos ambientales, económicos y sociales. En este contexto, la sostenibilidad representa la capacidad para mantener un estilo de vida aceptable en el presente y en un futuro indefinido, preservando el medio ambiente. Esto significa que, con el paso del tiempo y con el crecimiento continuo de la población, los recursos de la Tierra deben usarse a una velocidad tal que se puedan reponer de forma natural y que los niveles de emisión de los contaminantes se mantengan en niveles aceptables. En ingeniería, este concepto de sostenibilidad se traduce en la responsabilidad del desarrollo de productos sostenibles. Se ha establecido una norma aceptada intemacionalmente, la ISO 14001, para ayudar a las organizaciones a cumplir con las leyes y reglamentos aplicables y a abordar el delicado equilibrio entre la rentabilidad y la reducción del impacto medioambiental.[1]

## 23.5 CUESTIONES DE RECICLAJE EN CIENCIA E INGENIERÍA DE LOS MATERIALES

Las etapas más importantes del ciclo de los materiales en las que la ciencia c ingeniería de materiales juega un papel significativo son el reciclaje y la eliminación. Las cuestiones de reciclabilidad y facilidad de eliminación son importantes cuando se diseñan y sintetizan nuevos materiales. Por otra parte, durante el proceso de selección de materiales, la eliminación final de los materiales utilizados debe ser un criterio importante. Esta sección concluye con una breve discusión de varios de estos temas de rcciclajc/cl ¡!ilinación.

[1] *International Organization for Standardization,* también conocido como ISO. es un órgano internacional integrado por representantes de diversas organizaciones de estándares nacionales, que establece y difunde normas industriales y comerciales.

Desde una perspectiva ambiental, el material ideal debe ser completamente reciclable o completamente biodegradable. *Reciclable* significa que un material, después de completar su ciclo de vida en un componente, podría ser reprocesado y volver a entrar en el ciclo de materiales, rcutilizado en otro componente; este proceso podría ser repetido un número indefinido de veces. Un material *completamente biodegradable* es aquel que, por la interacción con el medio ambiente (sustancias químicas naturales, microorganismos, oxigeno, calor, luz del sol, etc.) se deteriora y vuelve prácticamente al mismo estado en el que existía antes del procesado inicial. En la ingeniería de materiales se consideran diversos grados de rcciclabilidad y biodegradabilidad.

## Metales

La mayoría de las aleaciones metálicas (p. ej., las de Fe o Cu), en un grado u otro, experimentan corrosión y también son biodegradables. Sin embargo, otros metales (p. ej., Hg o Pb) son tóxicos y si se mezclan con el entorno en los vertederos pueden presentar un riesgo para la salud. Además, mientras que las aleaciones de la mayoría de los metales son reciclables, no es factible reciclar todas las aleaciones de cada metal. Además, la calidad de las aleaciones recicladas tiende a disminuir con cada ciclo.

Los diseños de componentes deben permitir el despiece de partes compuestas de diferentes aleaciones. Otro problema de reciclaje implica la separación de los diversos tipos de aleaciones (p. ej., la separación del aluminio de las aleaciones férricas) después de un proceso de despiece o trituración. En este sentido, se han ideado algunas técnicas de separación (p. ej., separación magnética o separación por gravedad). La unión de aleaciones disímiles presenta problemas de contaminación. Así, por ejemplo, si dos aleaciones similares se van a unir, es preferible hacerlo por soldadura que por unión mecánica (remaches o tomillos). Los recubrimientos (pinturas, anodizados, revestimientos, etc.) también pueden actuar como contaminantes y hacer que un material sea no reciclable. Estos ejemplos ilustran por qué es tan importante tener en cuenta el ciclo de vida completo de un producto en las etapas iniciales de su diseño.

Las aleaciones de aluminio son muy resistentes a la corrosión y. por tanto, no son biodegradables. Afortunadamente, sin embargo, pueden ser recicladas. De hecho, el aluminio es el metal no férrico reciclable más importante. Dado que el aluminio no se corroe fácilmente, puede ser totalmente recuperado. Se requiere una baja relación de energía para rcfinar aluminio reciclado, en comparación con la producción primaria. Además, se han diseñado numerosas aleaciones comercialmente disponibles para acomodar las impurezas de contaminación. Las principales fuentes de reciclaje de aluminio son latas de bebidas y automóviles desguazados.

## Vidrio

Es el material cerámico consumido en mayor cantidad por la sociedad en general, en forma de envases. El vidrio es un material relativamente inerte y, como tal, no se descompone (por tanto, no es biodegradable). Los residuos de vidrio resultan una proporción significativa de los vertederos, y también en los residuos de las incineradoras.

Además, no hay un incentivo económico importante para el reciclaje de vidrio. Sus materias primas básicas (arena, carbonato de sodio y caliza) son baratas y fácilmente disponibles. Además, el *vidrio recuperado* debe ser ordenado por color (p. ej., claro, ámbar, verde), por tipo (placas o envases) y por la composición (vidrios de sosa-cal, vidrios al plomo o borosilicatos o Pyrex). Los procedimientos de clasificación son largos y costosos, por tanto, la chatarra de vidrio tiene un valor bajo en el mercado, y esto reduce su capacidad de reciclaje. Algunas ventajas de utilizar vidrio reciclado incluyen las tasas de producción más rápidas y mayores y una reducción en las emisiones contaminantes.

## Plásticos y caucho

Una de las razones de que los polímeros sintéticos (incluidas las gomas) sean tan populares en ingeniería de materiales es que son inertes química y biológicamente. Como aspecto negativo, esta característica es un inconveniente cuando se trata de la eliminación de residuos. La mayoría de los polímeros no son biodegradables y, por tanto, no se degradan en los vertederos; las principales fuentes de residuos plásticos provienen de embalajes,

Tabla 23.1 Códigos de reciclaje, aplicaciones del material virgen y productos reciclados para varios polímeros comerciales

| Código | Nombre del polímero | Aplicaciones del material virgen | Productos reciclados |
|---|---|---|---|
| | Poli(ctilcn tereftalato) (PET o PETE) | Envases de bebidas, frascos de enjuague bucal, envases de crema de cacahuete y de aderezos para ensaladas | Envases de jabón líquido, flejes, relleno de ropa de abrigo, tablas de surf, pinceles, pelo de pelotas de tenis, botellas de refrescos, film, hueveras, esquís, alfombras, barcos. |
| | Polietileno de alta densidad (HDPE) | Envases de leche, agua y zumos, bolsas de supermercado, juguetes, envases de detergente líquido | tapones de envases de refresco, macetas, tuberías de drenaje, señalización, asientos, cubos de basura, contenedores de reciclaje, conos de señalización, bolsas de golf, envases de detergente, juguetes |
| | Pol¡(cloruro de vinilo) (PVC) | Envasado de alimentos, botellas de champú | Revestimiento de suelos, tuberías, mangueras, guardabarros |
| & | Polietileno de baja densidad (LDPE) | Bolsas de pan, bolsas de congelación. bolsas de supermercado | Cubos de basura, bolsas de supermercado, bolsas multiuso |
| & | Polipropileno (PP) | Envases de ketchup, envases de yogur; envases de margarina, botellas de medicamentos, fibras de alfombra | Escalones de alcantarilla, cubos de pintura, bandejas de comida rápida, ruedas de cortacésped, cajas de baterías de automóvil |
| | Policstircno (PS) | Estuches de CD, DVD, vasos y cubiertos de un solo uso, elementos de almacenaje de alimentación, envases de sándwiches y comida rápida | Soportes de matriculas, sistemas de drenaje de campos de golf y fosas sépticas, accesorios de escritorio, bandejas de cafetería, cajas de almacenaje, macetas, cubos de basura |

Fuente: Reproducción autorizada por SRI: The Plastics Industry Trade Association.

automóviles desechados, neumáticos de automóviles y bienes duraderos domésticos. Se han sintetizado polímeros biodcgradablcs, pero son relativamente caros de producir (véase Contenidos Innovadores en este capitulo). Sin embargo, debido a que algunos polímeros son combustibles, sin hacer apenas humo y sin generar emisiones tóxicas o contaminantes apreciables, pueden ser eliminados por incineración.

Los polímeros termoplásticos, específicamente poli(tereftalato de etileno) (PET), polictilcno (PE) y polipropileno (PP), son los más susceptibles de recuperación y reciclaje, ya que pueden ser reconformados al calentarse. La clasificación por tipo y color es necesaria. En algunos países, la selección por tipo de materiales de embalaje se ve facilitada por el uso de un código numérico de identificación: por ejemplo, un 1 indica poli(tereftalato de etileno) (PET o PETE). En la Tabla 23.1 se presentan estos códigos numéricos de reciclaje y sus materiales asociados. Sus usos como materiales vírgenes y reciclados, se incluyen también en la tabla. El reciclaje de plásticos se complica por la presencia de cargas (Sección 17.13) agregadas para modificar las propiedades originales. El plástico reciclado es menos costoso que el material original y, generalmente, la calidad y el aspecto se degradan con cada ciclo de reciclaje. Las aplicaciones típicas de plásticos reciclados incluyen suelas de zapatos, mangos de herramientas y productos industriales tales como palés.

El reciclaje de resinas tcrmocstablcs es mucho más difícil debido a que estos materiales no son reconformados o reconfigurados tan fácilmente, debido a sus estructuras reticuladas o de red. Algunos plásticos termoestables se muelen y se añaden a la masa de moldeo virgen antes de su procesamiento, reciclándose como materiales de relleno.

## CONTENIDOS INNOVADORES

### *Polímeros / Plásticos biodégradables y biorrenovables*

La mayoría de los polímeros fabricados hoy en día son sintéticos y derivados del petróleo. Estos materiales sintéticos (p. cj., el polietileno o el policstireno) son extremadamente estables y resistentes a la degradación, en particular en ambientes húmedos. En los años 1970 y 1980 se temía que el gran volumen de residuos plásticos que se estaba generando provocaría una saturación de todos los vertederos disponibles. Por tanto, la resistencia a la degradación de los polímeros se consideró como un pasivo en lugar de como un activo. La introducción de polímeros biodegradables se vio como un medio para eliminar una parte de estos residuos de vertedero y la respuesta de las industrias de polímeros fue comenzar a desarrollar materiales biodegradables.

Los *polímeros biodegradables* son aquellos que se degradan de manera natural en el medio ambiente, normalmente por acción microbiana. El mecanismo de degradación consiste en la rotura de los enlaces de la cadena del polímero por la acción de microbios, lo que conduce a una disminución del tamaño molecular. Estas moléculas más pequeñas pueden ser ingeridas por los microbios en un proceso que similar al de compostaje de vegetales. Por supuesto, los polímeros naturales, como la lana, el algodón y la madera son biodegradables, en la medida en que los microbios pueden digerirlos fácilmente.

La primera generación de estos materiales degradabas se basa en polímeros comunes, tales como el polietileno, a los que se añaden compuestos para provocar que se descompongan por la luz del sol (fotodegradación), o que se oxiden por reacción con el oxígeno del aire o sean degradados biológicamente. Desafortunadamente, esta primera generación no estuvo a la altura de las expectativas, ya que la degradación se producía muy lentamente (en su caso) y no fue posible la reducción de residuos prevista en los vertederos. Estas decepciones iniciales dieron una mala reputación a los polímeros degradables, lo que dificultó su desarrollo. A modo de respuesta, las industrias de polímeros establecieron normas para medir la velocidad de degradación con precisión y para caracterizar el modo de degradación. Estos acontecimientos renovaron el interés por los polímeros biodegradables.

El desarrollo de la generación de polímeros biodegradables actual se dirige con frecuencia a aplicaciones en las que se aprovecha su corto período de vida. Por ejemplo, se pueden utilizar bolsas biodegradables para recoger hojas y desechos del jardín, y compostar el material sin necesidad de vaciar el contenido.

Otra aplicación importante de los plásticos biodegradablc es el de los mantillos plásticos en agricultura

Figura 23.3 Mantillo de plástico biodegradable en cultivos agrícolas.

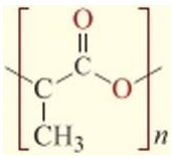
(Figura 23.3). En las regiones más frías del mundo, los semilleros se cubren con láminas de plástico (mantillo) que pueden extender la temporada de crecimiento a fin de aumentar los rendimientos de los cultivos y, además, reducir costes. Las láminas de plástico absorben el calor, aumentan la temperatura del suelo y aumentan la retención de humedad. Tradicionalmcnte, se han utilizado láminas de polietileno negro (no biodegradable). Sin embargo, al final de la temporada de crecimiento, estas láminas tenían que ser recogidas y eliminadas de forma manual, dado que no se descomponían ni se biodegradaban. Recientemente se han desarrollado plásticos biodegradables para su uso como mantillo plástico: después de la cosecha de los cultivos, estas películas se incorporan al suelo y lo enriquecen a medida que se descomponen.

Otras posibles aplicaciones para este grupo de materiales está en la industria de la comida rápida. Por ejemplo, si todos los platos, vasos, envases, etc., fuesen elaborados con materiales biodegradables, podrían mezclarse con residuos de alimentos y se compostarían en operaciones a gran escala. Estas medidas no sólo reducirían la cantidad de material que entra en los vertederos, sino que, además, si los polímeros se han elaborado a partir de materiales renovables, podría resultar una importante reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero.

Con el fin de reducir nuestra dependencia del petróleo y las emisiones de gases de efecto invernadero, se ha hecho un gran esfuerzo para desarrollar políme-

ros biodcgradablcs que son también *biorrenovables,* basados en derivados de materiales de vegetales *(biomasa[2]).* Estos nuevos materiales deben ser competitivos respecto a los polímeros existentes y deben ser capaces de ser procesados utilizando técnicas convencionales (extrusión, moldeo por inyección, etc.).

En los últimos 30 años, aproximadamente, se han sintetizado un gran número de polímeros biorrenovables, con propiedades comparables a las de los materiales derivados del petróleo; algunos son biodcgradablcs, y otros no lo son. Tal vez el polímero bioderivado más conocido de todos ellos es el *ácido poli láctico (PLA* que tiene la siguiente estructura de la unidad de repetición:



Comercialmente, el PLA se deriva del ácido láctico; sin embargo, las materias primas para su fabricación son productos renovables ricos en fécula, como el maíz, la remolacha azucarera y el trigo. Mecánicamente, los valores de módulo de elasticidad y de resistencia a tracción del PLA son comparables a los del poli(ctilcn tcrcftalato) (PET o PETE), y la copolimcrización con otros polímeros biodegradables (como, por ejemplo, ácido poliglicólico, PGA) inducen variaciones en las propiedades para su uso en fabricación convencionales, tales como inyección, moldeo, extrusión, moldeo por soplado y formación de fibras. Otras propiedades hacen del PLA un material adecuado para embalaje, especialmente de bebidas y productos alimentarios: es transparente, resistente al ataque por humedad y grasa, inodoro y bañera anti olor. El PLA también es *biorreabsorbible,* lo que significa que puede ser asimilado o absorbido por sistemas biológicos (p. ej., por el cuerpo humano), por lo que se ha utilizado en gran variedad de aplicaciones biomédicas, que incluyen suturas reabsorbibles, implantes y elementos para la liberación controlada de fármacos.

El principal obstáculo para el uso generalizado del PLA. y de otros polímeros biodcgradablcs, ha sido el de su elevado coste, que es un problema común asociado a la introducción de nuevos materiales. Sin embargo, el desarrollo de técnicas más eficientes y económicas de síntesis y de procesamiento ha provocado una reducción significativa en los costes de este tipo de materiales, haciéndolos más competitivos respecto a polímeros convencionales a base de petróleo.

Aunque el PLA es biodegradable, sólo se degrada bajo circunstancias cuidadosamente controladas, es decir, a las temperaturas elevadas generadas en instalaciones comerciales de compostaje. A temperatura ambiente y en condiciones ambientales normales, es estable indefinidamente. Los productos de degradación son agua, dióxido de carbono y materia orgánica. Las etapas iniciales del proceso de degradación, en las que un polímero de elevado peso molecular se rompe en pedazos más pequeños, no son realmente un proceso de "biodcgradación" como se ha descrito anteriormente, sino que más bien implica la escisión hidrolítica de la cadena principal de la cadena polimèrica, y hay poca o ninguna evidencia de acción microbiana. Sin embargo, la degradación posterior de estos fragmentos de peso molecular inferior, sí que es microbiana.

El PLA también es reciclable, y con los equipos adecuados se puede convertir de nuevo en el monómero original para ser resintetizado para formar PLA.

Hay más características del PLA que lo hacen un material especialmente atractivo, en particular para aplicaciones textiles. Por ejemplo, se pueden elaborar fibras usando procesos de hilado por fusión convencionales (Sección 17.16). Además, el PLA tiene un excelente rizado y retención del rizado, es resistente a la degradación cuando se expone a la luz ultravioleta (resiste la decoloración) y es relativamente no inflamable. Otras aplicaciones potenciales para este material incluyen elementos domésticos, tales como cortinas, tapicería y toldos, así como pañales y toallitas industriales.

Cortesía de NatureWorks LLC y de International

Ejemplos de aplicaciones del PLA biodegradable/biorrenovable: películas, envases y telas.

[2]La *biomasa* hace referencia al material biológico formado por tallos, hojas y semillas de plantas que se pueden utilizar como combustible o como materia prima industrial.

Los materiales de goma/caucho suponen un desafio de eliminación y reciclaje. Cuando son vulcanizados, son materiales termoestables, lo que hace difícil el reciclaje químico. Además, pueden contener también diversas cargas. La principal fuente de desechos de caucho en los Estados Unidos son los neumáticos de automóvil desechados, que son extremadamente no biodcgradablcs. Las llantas de desecho han sido utilizadas como combustible para algunas aplicaciones industriales (p. cj., fábricas de cemento), aunque generaban emisiones sucias. Los neumáticos de caucho reciclados, recortados y reformados, se utilizan diversas aplicaciones, tales como protectores de parachoques de automóviles, guardabarros, felpudos y rodillos transportadores. Naturalmente, los neumáticos usados también pueden rccauchutarsc. Además, los neumáticos de goma pueden ser troceados en pequeñas porciones que se recombinan en la forma deseada utilizando algún tipo de adhesivo; el material resultante se puede utilizar en diversidad de aplicaciones de bajas prestaciones, tales como manteles y juguetes de goma.

Las alternativas reciclables más viables a los materiales de goma tradicionales son los elastómeros tcrmoplásticos (Sección 15.19). Siendo de naturaleza termoplàstica, no son químicamente retieulados y, por tanto, son fácilmente reconfigurados. Por otra parte, los requerimientos energéticos de producción son menores que para los cauchos termoestables porque no se requiere la etapa de vulcanización en su fabricación.

### Materiales compuestos

Los composites son inherentemente difíciles de reciclar debido a que son multifasc. Las dos o más fases/materiales que constituyen el compuesto normalmente se entremezclan a muy fina escala, y tratar de separarlos complica el proceso de reciclaje. Sin embargo, se han desarrollado algunas técnicas, con un éxito modesto, para el reciclaje de compuestos de matriz polimèrica. Estas tecnologías de reciclaje difieren sólo ligeramente para materiales compuestos de matriz termoestable o para compuestos de matriz termoplàstica.

El primer paso en el reciclaje de ambos compuestos, sean de matriz termoestable o termoplàstica, es la trituración/molicnda, en la que los componentes se reducen a partículas de tamaño relativamente pequeño. En algunos casos estas partículas trituradas se utilizan como materiales de relleno que se mezclan con un polímero (y tal vez con otros rellenos) antes de la fabricación (generalmente por procesos de moldeo) de productos postconsumo. Otros procesos de reciclaje permiten la separación de los materiales de las fibras o de los materiales matriz. Con algunas técnicas la matriz se volatiliza, mientras que con otras se recupera como un monómero. Las fibras recuperadas tienen longitudes cortas, como resultado del proceso de trituración/molienda. Además, las fibras experimentan una reducción de la resistencia mecánica, el grado de la cual depende del proceso específico de recuperación, así como del tipo de fibra.

## RESUMEN

**Consideraciones económicas**

- Para reducir al mínimo el coste del producto, la ingeniería de materiales debe tener en cuenta el diseño de componentes, la selección de ios materiales utilizados y los procesos de fabricación.
- Otros factores económicos significativos incluyen beneficios adicionales, mano de obra, seguros y beneficios.

**Consideraciones ambientales y sociales**

- Los impactos ambientales y sociales de la producción se están conviniendo en cuestiones importantes en ingeniería. En este sentido, el ciclo de la vida de un material, “de la cuna a la tumba”, es una consideración importante.
- El ciclo de materiales incluye etapas de extracción, de síntesis/procesamiento, de diseño/producción de producto, de aplicación y de eliminación (Figura 23.1).
- El ciclo de funcionamiento eficiente de materiales se facilita mediante el uso de un inventario de entrada y salida para la evaluación del ciclo de vida de un producto. Los materiales

y la energía son los parámetros de entrada, mientras que las salidas incluyen productos utilizables, efluentes de agua, emisiones a la atmósfera y desechos sólidos (Figura 23.2).

- La Tierra es un sistema cerrado, en el que los recursos materiales son finitos; hasta cierto punto, lo mismo puede decirse de los recursos energéticos. Las cuestiones ambientales implican daños ecológicos, contaminación y eliminación de residuos.
- El reciclaje de productos usados y el uso del diseño verde o ecodiseño ("green design") permite obviar algunos de estos problemas ambientales.

Aspectos de reciclaje en Ciencia e Ingeniería de Materiales

- Los aspectos de reciclaje y desechabilidad son importantes en el contexto de la Ciencia c Ingeniería de Materiales. Idealmente, un material debe ser, en el mejor de los casos, reciclable y, al menos, biodegradable o desechable.
- Con respecto a la reciclabilidad/desechabilidad de los diversos tipos de materiales:
  - Entre las aleaciones metálicas, hay diversos grados de reciclabilidad y biodegradabilidad (susceptibilidad a la corrosión). Algunos metales son tóxicos y, por tanto, no dcscchables.
  - El vidrio es la cerámica comercial más común. No es biodegradable y, además, actualmente no hay incentivos económicos para el reciclaje de vidrio.
  - La mayoría de los plásticos y el caucho son biodegradables. Los polímeros termoplásticos son reciclables, mientras que los materiales termoestables son (en su mayoría) no reciclables.
  - Los materiales compuestos son muy difíciles de reciclar debido a que se componen de dos o más fases que normalmente se entremezclan a pequeña escala.

## REFERENCIAS


### *Economía e Ingeniería*

Newnan. D. G., T. G. Eschenbach y J. P. Lavelle, *Engineering Economic Analysis,* 11th edition, Oxford University Press, New York, 2011.

Park, C. S., *Fundamentals of Engineering Economics.* 3rd edition, Prentice Hall, Upper Saddle River, N.I, 2012.

White, J. A., K. E. Case y D. B. Pratt, *Principles of Engineering Economics Analysis,* 6th edition, Wiley, Hoboken, NJ, 2012.

### *Sociedad*

Cohen, M., "Societal Issues in Materials Science and Technology," *Materials Research Society Bulletin.* September, 1994, pp. 3-8.

### *Medio ambiente*

Ackerman, E, *Why Do We Recycle? Markets, Values, and Public Policy.* Island Press, Washington, DC, 1997.

Ashby, M. E, *Materials and the Environment: Eco-ln formed Material Choice,* 2nd edition, Butterworth-Heinemann/ Elsevier, Oxford, 2012.

Azapagie, A., A. Emsley y I. Hamerton, *Polymers, the Environment and Sustainable Development,* Wiley, West Sussex, UK, 2003.

McDonough, W. y M. Braungart, *Cradle to Cradle: Remaking the Way We Make Things,* North Point Press, New York, 2002.

Nemerow, N. L., E J. Agardy y J. A. Salvato (Editors), *Environmental Engineering,* 6th edition, Wiley. Hoboken, NJ, 2009. Three volumes.

Porter, R. C.» *The Economics of Waste,* Resources for the Future Press, Washington, DC, 2002.

Young, G. C., *Municipal Solid Waste to Energy' Conversion Processes: Economic, Technical and Renewable Comparisons,* Wiley, Hoboken, NJ, 2010.


## CUESTIONES DE DISEÑO

**23.D1** Para la fabricación de envases se utiliza vidrio, aluminio y diversos materiales plásticos (véanse las imágenes de presentación del Capítulo 1 y de Contenidos Innovadores de este capítulo). Elaborar una relación de las ventajas y desventajas asociadas al uso de cada uno de estos tres tipos de materiales; incluir factores como el coste, el reciclaje y el consumo de energía para la producción de envases.

**23.D2** Comentar por qué es importante tener en cuenta el ciclo de vida completo, en lugar de considerar sólo la primera etapa.

**23.D3** Comentar cómo la ingeniería de materiales puede incidir en el "ecodiseño" o "diseño verde".

**23.D4** Proponer otras acciones de consumo y de reducción de impacto ambiental además del reciclaje.

# Apéndice A El Sistema Internacional de Unidades (SI)

Eín el *Sistema Internacional* las unidades se clasifican en dos grandes grupos: básicas y derivadas. Las básicas son unidades fundamentales y no se pueden reducir. En la Tabla A.l se recogen las principales unidades básicas relacionadas con la ciencia c ingeniería de materiales.

Las unidades derivadas se expresan en términos de unidades básicas, utilizando signos matemáticos para multiplicaciones y divisiones. Por ejemplo, las unidades SI para la densidad son kilogramos por metro cúbico (kg/m'). Algunas unidades derivadas tienen nombres y símbolos especiales; por ejemplo, se utiliza N para denotar el newton (la unidad de fuerza), que es equivalente a 1 $kgm/s^2$. En la Tabla A.2 se agrupan las principales unidades derivadas.

En ocasiones es necesario, o conveniente, establecer nombres y símbolos para múltiplos o submúltiplos de unidades SI. Para crear un múltiplo de una unidad SI solamente se utiliza un prefijo, uno solo, que se indica en el numerador. Estos prefijos y sus correspondientes símbolos se indican en la Tabla A.3. Los símbolos de todas las unidades utilizadas en este libro, sean o no SI, se proporcionan al principio de este libro.

**Tabla A.l**
Unidades básicas del SI

| Cantidad | Nombre | Símbolo |
|---|---|---|
| Longitud | metro | m |
| Masa | kilogramo | kg |
| Tiempo | segundo | s |
| Corriente eléctrica | amperio | A |
| Temperatura termodinámica | kelvin | K |
| Cantidad de sustancia | mol | mol |

Tabla A.2
Algunas unidades SI derivadas

| Unidad | Nombre | Fórmula | Símbolo especial |
|---|---|---|---|
| Área | metro cuadrado | $m^2$ | — |
| Volumen | metro cúbico | $m^3$ | — |
| Velocidad | metro por segundo | m/s | — |
| Densidad | kilogramo por metro cúbico | $kg/m^3$ | — |
| Concentración | mol por metro cúbico | $mol/m^3$ | — |
| Fuerza | newton | $kg\text{-}m/s^2$ | N |
| Energía | julio/joule | $kg\text{-}m^2/s^2$, Nm | J |
| Tensión | pasca! | kg m $s^2$, $Nm^2$ | Pa |
| Deformación | — | m/m | — |
| Potencia, flujo radiante | vatio/watt | kg $m^2/s^2$, J/s | W |
| Viscosidad | pascal-segundo | kg/ms | Pas |
| Frecuencia (de un fenómeno periódico) | hercio/hertz | $s^{-1}$ | Hz |
| Carga eléctrica | culombio/coulomb | A s | C |
| Potencial eléctrico | voltio/volt | kg $m^2/s^2$-C | V |
| Capacidad | faradio/farad | $s^2$ $C^2$/ kgnr | F |
| Resistencia eléctrica | ohmio/ohm | kg-nr/s-$C^2$ | Q |
| Flujo magnético | weber | kg-nr/s-C | Wb |
| Densidad de flujo magnético | tesla | kg/s C, $Wb/m^2$ | (T)" |

"T es un símbolo especial aprobado en SI pero no se ha utilizado en este texto, ya que se ha considerado el nombre tesla en lugar del símbolo.

Tabla A.3
Prefijos de múltiplos y submúltiplos SI

| Factor de multiplicación | Prefijo | Símbolo |
|---|---|---|
| $1O^9$ | giga | G |
| $10^6$ | mega | M |
| $10^3$ | kilo | k |
| $10^2$ | centi | c |
| _____ 10 j | mili | m |
| $10^6$ | micro | p |
| $10^9$ | nano | n |
| $10^{12}$ | pico | p |

# Apéndice B Propiedades de materiales de ingeniería seleccionados


B. I: Densidad 828
B.2 Módulo elástico 831
B.3 Coeficiente de Poisson 835
B.4 Resistencia y ductilidad 836
B.5 Tenacidad de fractura endeformación plana 841
B.6 Coeficientelineal de dilatación térmica 843
B.7 Conductividad térmica 846
B.8 Calor específico 849
B.9 Resistividad eléctrica 852
B. 10 Composiciones de aleaciones metálicas 855


Este apéndice recopila propiedades de, aproximadamente, 100 materiales de uso común en ingeniería. Cada tabla proporciona valores de una propiedad particular para los materiales seleccionados; también se incluye una relación de composiciones de las diversas aleaciones metálicas consideradas (Tabla B. 10). Los datos están tabulados por tipos de materiales (metales y aleaciones: grafito, cerámicos y materiales semiconductores; polímeros; fibras y composites).

Cada valor está expresado bien como un rango típico de valores o como un único valor. En alguna ocasión se indica *(mín)* para expresar que el valor citado es un valor mínimo.

Tabla B.1
Valores de densidad a temperatura ambiente para diversos materiales de ingeniería

| | Densidad | |
|---|---|---|
| Material | g/cin' | $lb_m$/in? |
| METALES Y ALEACIONES<br>Aceros al carbono y de baja aleación | | |
| Acero A36 | 7,85 | 0,283 |
| Acero 1020 | 7,85 | 0,283 |
| Acero 1040 | 7,85 | 0,283 |
| Acero 4140 | 7,85 | 0,283 |
| Acero 4340 | 7,85 | 0,283 |
| Aceros inoxidables | | |
| Acero inoxidable 304 | 8.00 | 0,289 |
| Acero inoxidable 316 | 8,00 | 0,289 |
| Acero inoxidable 405 | 7,80 | 0,282 |
| Acero inoxidable 440A | 7,80 | 0,282 |
| Acero inoxidable 17-7PH | 7,65 | 0,276 |

Tabla B.1
*(Continuación)*

| Material | Densidad | |
|---|---|---|
| | g/cm$^3$ | lb$_m$/in.$^3$ |
| **Fundiciones de hierro** | | |
| Fundiciones grises | | |
| • Grado G1800 | 7,30 | 0,264 |
| • Grado G3000 | 7,30 | 0,264 |
| • Grado G4000 | 7,30 | 0,264 |
| Fundiciones dúctiles | | |
| • Grado 60-40-18 | 7,10 | 0,256 |
| • Grado 80-55-06 | 7,10 | 0,256 |
| • Grado 120-90-02 | 7,10 | 0,256 |
| **Aleaciones de aluminio** | | |
| Aleación 1100 | 2,71 | 0,0978 |
| Aleación 2024 | 2,77 | **0,100** |
| Aleación 6061 | 2,70 | 0,0975 |
| Aleación 7075 | 2,80 | **0,101** |
| Aleación 356,0 | 2,69 | 0,0971 |
| **Aleaciones de cobre** | | |
| C11000 (cobre electrolítico) | 8,89 | 0,321 |
| C17200 (cobre al berilio) | 8,25 | 0,298 |
| C26000 (latón de cartuchería) | 8,53 | 0,308 |
| C'36000 (latón de fácil mecanizado) | 8,50 | 0,307 |
| C71500 (cobre-níquel 30 %) | 8,94 | 0,323 |
| C93200 (bronce de rodamientos) | 8,93 | 0,322 |
| **Aleaciones de magnesio** | | |
| Aleación AZ31B | 1,77 | 0,0639 |
| Aleación AZ91D | 1,81 | 0,0653 |
| **Aleaciones de titanio** | | |
| Pureza comercial (ASTM grado 1 ) | 4,51 | 0,163 |
| Aleación Ti-5Al-2,5Sn | 4,48 | 0,162 |
| Aleación Ti 6A1 4V | 4,43 | 0,160 |
| **Metales preciosos** | | |
| Oro (pureza comercial) | 19,32 | 0,697 |
| Platino (pureza comercial) | 21,45 | 0,774 |
| Plata (comercialmente pura) | 10,49 | 0,379 |
| **Metales refractarios** | | |
| Molibdeno (pureza comercial) | 10,22 | 0,369 |
| Tántalo (pureza comercial) | 16,6 | 0,599 |
| Tungsteno (pureza comercial) | 19,3 | 0,697 |
| **Aleaciones no férricas** | | |
| Níquel 200 | 8,89 | 0,321 |
| Inconel 625 | **8,44** | 0,305 |
| Monel 400 | 8,80 | 0,318 |

Tabla B.1
*(Continuación)*

| Material | Densidad g/cnr' | Densidad $lb_m$/in? |
|---|---|---|
| Aleación Haynes 25 | 9,13 | 0,330 |
| Invar | 8,05 | 0,291 |
| Super invar | 8,10 | 0,292 |
| Kovar | 8,36 | 0,302 |
| Plomo químico | 11,34 | 0,409 |
| Plomo al antimonio (6 %) | 10,88 | 0,393 |
| Estaño (pureza comercial) | 7,17 | 0,259 |
| Soldadura estaño-plomo | 8,52 | 0,308 |
| Zinc (pureza comercial) | 7,14 | 0,258 |
| Zirconio 702 (grado reactor) | 6,51 | 0,235 |
| **GRAFITO, CERÁMICOS Y MATERIALES SEMICONDUCTORES** | | |
| Óxido de aluminio (alúmina) | | |
| • 99,9% puro | 3,98 | 0,144 |
| • 96 % puro | 3,72 | 0,134 |
| • 90% puro | 3,60 | 0,130 |
| Hormigón | 2,4 | 0,087 |
| Diamante | | |
| • Natural | 3,51 | 0,127 |
| • Sintético | 3,20-3,52 | 0,116-0,127 |
| Arseniuro de galio | 5,32 | 0,192 |
| Vidrio de borosilicato (Pyrex) | 2,23 | 0,0805 |
| Vidrio de sosa-cal | 2,5 | 0,0903 |
| Vitrocerámica (Pyroceram) | 2,60 | 0,0939 |
| Grafito | | |
| • De extrusión | 1,71 | 0,0616 |
| • Moldeado isostáticamente | 1,78 | 0,0643 |
| Sílice fundida | 2,2 | 0,079 |
| Silicio | 2,33 | 0,0841 |
| Carburo de silicio | | |
| • Compactado en caliente | 3,3 | 0,119 |
| • Sintcrizado | 3,2 | 0,116 |
| Nitruro de silicio | | |
| • Compactado en caliente | 3,3 | 0,119 |
| • Enlazado por reacción (RBSN) | 2,7 | 0,0975 |
| • Sintcrizado (SSN) | 3,3 | 0,119 |
| Zirconia, 3 %$Y_2$Oj mol, sinterizado | 6,0 | 0,217 |
| **POLÍMEROS** | | |
| Elastómcros | | |
| • Acrilonitrilo-butadicno (nitrilo) | 0,98 | 0,0354 |
| • Butadieno-estireno (SBR) | 0,94 | 0.0339 |
| • Silicona | !,1-1,6 | 0,040-0,058 |
| Epoxi | 1,11-1,40 | 0,0401-0,0505 |

**Tabla B.l**
*(Continuación)*

| Material | Densidad g/cnr | Densidad $lb_m/in.^3$ |
|---|---|---|
| Nylon 6,6 | 1,14 | 0,0412 |
| Fenólico (resina fenólica) | 1,28 | 0,0462 |
| Tereftalato de polibutileno (PBT) | 1,34 | 0,0484 |
| Policarbonato (PC) | 1,20 | 0,0433 |
| Poliéster (termoestable) | 1,04-1,46 | 0,038-0,053 |
| Poliétereter-cetona (PEEK) | 1,31 | 0,0473 |
| Polietileno | | |
| • Baja densidad (LDPE) | 0,925 | 0,0334 |
| • Alta densidad (HDPE) | 0,959 | 0,0346 |
| • Ultra-alto peso molecular (UHMWPE) | 0,94 | 0,0339 |
| Poli(tereftalato de etileno) (PET) | 1,35 | 0,0487 |
| Poli(metacrilato de metilo) (PMMA) | 1,19 | 0,0430 |
| Polipropileno (PP) | 0,905 | 0,0327 |
| Poliestireno (PS) | 1,05 | 0,0379 |
| Politetrafluoroetileno (PTFE) | 2,17 | 0,0783 |
| Poli(cloruro de vinilo) (PVC) | 1,30-1,58 | 0,047-0,057 |
| **FIBRAS** | | |
| Aramida (Kevlar 49) | 1,44 | 0,0520 |
| Carbono | | |
| • Módulo estándar (a partir de PAN) | 1,78 | 0,0643 |
| • Módulo intermedio (a partir de PAN) | 1,78 | 0,0643 |
| • Alto módulo (a partir de PAN) | 1,81 | 0,0653 |
| • Módulo ultra alto (a partir de brea) | 2,12-2,19 | 0,077-0,079 |
| Vidrio-E | 2,58 | 0,0931 |
| **M ATERI A LES COM PL ESTOS** | | |
| Matriz epoxi-fibra de aramida ($V_f$ = 0,60) | 1,4 | 0,050 |
| Matriz epoxi-fibra de carbono de alto módulo matrix (P¿ 0,60) | 1,7 | 0,061 |
| Matriz epoxi-fibra de vidrio-E (^=0.60) | 2,1 | 0,075 |
| Madera | | |
| • Abeto Douglas (mezcla al 12 %) | 0,46-0,50 | 0,017-0,018 |
| • Roble rojo (mezcla al 12 %) | 0,61-0,67 | 0,022-0,024 |

Fuentes: *ASM Handbooks.* Volúmenes 1 y 2, *Engineered Materials Handbook.* Volumen 4. *Metals Handbook: Properties and Selection: Nonferrous Aleación¿ and Pure Metals.* Vol. 2, 9ª edición, y *Advanced Materials & Processes*. Vol. 146. N° 4. ASM International. Materials Park, OH; *Modern Plastics Encyclopedia '96.* The McGraw-Hill Companies. New York. NY; R. F. Floral y S. T. Peters. "Composite Structures and Technologies," anotaciones, 1989; y datos técnicos de fabricantes.

Tabla B.2
Valores de módulo elástico a temperatura ambiente para diversos materiales de ingeniería

| Material | Módulo elástico GPa | Módulo elástico $10^6$psi |
|---|---|---|
| **METALES Y ALEACIONES** | | |
| **Aceros al carbono y de baja aleación** | | |
| **Acero A36** | **207** | **30** |
| **Acero 1020** | **207** | **30** |
| Acero 1040 | **207** | 30 |

Tabla B.2
*(Continuación)*

| Material | Módulo elástico | |
|---|---|---|
| | GPa | $10^6$ psi |
| Acero 4140 | 207 | 30 |
| Acero 4340 | 207 | 30 |
| **Aceros inoxidables** | | |
| Acero inoxidable 304 | 193 | 28 |
| Acero inoxidable 316 | 193 | 28 |
| Acero inoxidable 405 | 200 | 29 |
| Acero inoxidable 440A | 200 | 29 |
| Acero inoxidable 17-7PH | 204 | 29,5 |
| **Fundiciones de hierro** | | |
| Fundiciones grises | | |
| • Grado G1800 | 66-97* | 9,6-14″ |
| • Grado G3000 | 90-113″ | 13,0-16.4″ |
| • Grado G4000 | 110-138″ | 16-20″ |
| Fundiciones dúctiles | | |
| • Grado 60-40-18 | 169 | 24,5 |
| • Grado 80-55-06 | 168 | 24,4 |
| • Grado 120-90-02 | 164 | 23,8 |
| **Aleaciones de aluminio** | | |
| Aleación 1100 | 69 | 10 |
| Aleación 2024 | 72,4 | 10,5 |
| Aleación 6061 | 69 | 10 |
| Aleación 7075 | 71 | 10,3 |
| Aleación 356,0 | 72,4 | 10,5 |
| **Aleaciones de cobre** | | |
| C11000 (cobre electrolítico) | 115 | 16,7 |
| C17200 (cobre al berilio) | 128 | 18,6 |
| C26000 (latón de cartuchería) | 110 | 16 |
| C36000 (latón de fácil mecanizado) | 97 | 14 |
| C71500 (cobre-níquel 30 %) | 150 | 21,8 |
| C93200 (bronce de rodamientos) | 100 | 14,5 |
| **Aleaciones de magnesio** | | |
| Aleación AZ31B | 45 | 6,5 |
| Aleación AZ91D | 45 | 6,5 |
| **Aleaciones de titanio** | | |
| Pureza comercial (ASTM grado 1) | 103 | 14,9 |
| Aleación Ti-5AI-2,5Sn | 110 | 16 |
| Aleación TÍ-6AI-4V | 114 | 16,5 |
| **Metales preciosos** | | |
| Oro (pureza comercial) | 77 | 11,2 |
| Platino (pureza comercial) | 171 | 24,8 |
| Plata (comercialmente pura) | 74 | 10,7 |

Tabla B.2
*(Continuación)*

| Material | Módulo elástico GPa | Módulo elástico $IO^6$psi |
|---|---|---|
| **Metales refractarios** | | |
| Molibdeno (pureza comercial) | 320 | 46,4 |
| Tántalo (pureza comercial) | 185 | 27 |
| Tungsteno (pureza comercial) | 400 | 58 |
| **Aleaciones no férricas** | | |
| Níquel 200 | 204 | 29,6 |
| Inconel 625 | 207 | 30 |
| **Monel 400** | 180 | 26 |
| Aleación Haynes 25 | 236 | 34,2 |
| Invar | 141 | 20,5 |
| Súper invar | **144** | 21 |
| Kovar | 207 | 30 |
| Plomo químico | 13,5 | 2 |
| Estaño (pureza comercial) | 44,3 | 6,4 |
| Soldadura estaño-plomo (60Sn-40Pb) | 30 | 4,4 |
| Zinc (pureza comercial) | 104,5 | 15,2 |
| Zirconio 702 (grado de reactor) | 99,3 | 14,4 |
| **GRAFITO, CERÁMICOS Y MATERIALES SEMICONDUCTORES** | | |
| Óxido de aluminio (alúmina) | | |
| • 99,9 % puro | 380 | 55 |
| • 96 % puro | 303 | 44 |
| • 90 % puro | 275 | 40 |
| Hormigón | 25,4-36,6″ | 3,7-5,3″ |
| Diamante | | |
| • Natural | 700-1200 | 102-174 |
| • Sintético | 800-925 | 116-134 |
| Arseniuro de galio, monocristal i no | | |
| • Dirección <100> | 85 | 12,3 |
| • Dirección < 100> | 122 | 17,7 |
| • Dirección <111> | 142 | 20,6 |
| Vidrio de borosilicato (Pyrex) | 70 | 10,1 |
| Vidrio de sosa-cal | 69 | 10 |
| Vitrocerámica (Pyroccram) | 120 | 17,4 |
| Grafito | | |
| • De extrusión | 11 | 1,6 |
| • Moldeado isostáticamente | 11,7 | 1,7 |
| Sílice fundida | 73 | 10,6 |
| Silicio, monocristalino | | |
| • Dirección <100> | 129 | 18,7 |
| • Dirección <110> | 168 | 24,4 |
| • Dirección <111> | 187 | 27,1 |
| Carburo de silicio | | |
| • Compactado en caliente | 207 483 | 30-70 |
| • Sintetizado | 207-483 | 30-70 |

Tabla B.2
*(Continuación)*

| | Módulo elástico | |
|---|---|---|
| Material | GPa | $10^6$psi |
| Nitruro de silicio | | |
| • Compactado en caliente | 304 | 44,1 |
| • Enlazado por reacción (RBSN) | 304 | 44,1 |
| • Sinterizado (SSN) | 304 | 44,1 |
| Zirconia, 3 % $Y_2O_3$ mol | 205 | 30 |
| **POLÍMEROS** | | |
| Elastómeros | | |
| • Acrilonitrilo-butadieno (nitrilo) | 0,0034[A] | 0,00049‴ |
| • Butadieno-estireno (SBR) | 0,002-0,010″ | 0,0003-0,0015″ |
| Epoxi | 2,41 | 0,35 |
| Nylon 6,6 | 1,59-3,79 | 0,230-0,550 |
| Eenólico (resina fenólica) | 2,76-4,83 | 0,40-0,70 |
| Tereftalato de polibutileno (PBT) | 1,93-3,00 | 0,280-0,435 |
| Policarbonato (PC) | 2,38 | 0,345 |
| Poliéster (termoestable) | 2,06-4,41 | 0,30-0,64 |
| Poliétereter-cetona (PEEK) | 1,10 | 0,16 |
| Polietileno | | |
| • Baja densidad (LDPE) | 0,172-0,282 | 0,025-0,041 |
| • Alta densidad (HDPE) | 1,08 | 0,157 |
| • Ultra-alto peso molecular (UHMWPE) | 0,69 | 0,100 |
| Poli(tcrc ftalato de ctilcno) (PET) | 2,76 4,14 | 0,40 0,60 |
| Poli(mctacrilato de metilo) (PMMA) | 2,24-3,24 | 0,325 0,470 |
| Polipropileno (PP) | 1,14-1,55 | 0,165 0,225 |
| Poliestircno (PS) | 2,28-3,28 | 0,330 0,475 |
| Politctrafluoroctilcno (PTFE) | 0,40 0,55 | 0,058-0,080 |
| Poli(cloruro de vinilo) (PVC) | 2,41-4,14 | 0,35-0,60 |
| **FIBRAS** | | |
| Aramida (Kcvlar 49) | 131 | 19 |
| Carbono | | |
| • Módulo estándar (a partir de PAN) | 230 | 33,4 |
| • Módulo intermedio (a partir de PAN) | 285 | 41,3 |
| • Alto módulo (a partir de PAN) | 400 | 58 |
| • Módulo ultra alto (a partir de brea) | 520-940 | 75-136 |
| Vidrio-E | 72,5 | 10,5 |
| **M ATERIA LES COM PUESTOS** | | |
| Matriz epoxi-fibra de aramida *($V_f$* = 0,60) | | |
| Longitudinal | 76 | II |
| Transversal | 5,5 | 0,8 |
| Matriz epoxi-fibra de carbono de alto módulo *($V_f$ ·= 0,60)* | | |
| Longitudinal | 220 | 32 |
| Transversal | 6,9 | 1,0 |
| Matriz epoxi-fibra de vidrio-E (!0,60 = {′) | | |
| Longitudinal | 45 | 6,5 |
| Transversal | 12 | 1,8 |

Tabla B.2
*(Continuación)*

| Material | Módulo elástico GPa | Módulo elástico $10^6$psi |
|---|---|---|
| Madera | | |
| • Abeto Douglas (mezcla al 12 %) | | |
| Paralelo al grano | 10,8-13# | 1,57-1,97" |
| Perpendicular al grano | 0.54-0,68* | 0,078-0,10* |
| • Roble rojo (mezcla al 12%) | | |
| Paralelo al grano | ii,0-14,r | 1,60-2,04" |
| Perpendicular al grano | 0,55-0,71" | 0,08-0,10" |

*[7]Módulo secante obtenido al 25 % de la resistencia máxima.
'' Módulo obtenido al 100 % de elongación.
‘ Medidas obtenidas a flexión.
Fuentes: *ASM Handbooks,* Volúmenes 1 y 2, *Engineered Materials Handbook,* Volúmenes 1 y 4, *Metals Handbook: Properties and Selection: Nonferrous Aleacións and Pure Metals,* Vol. 2, 9-' edición, y *Advanced Materials & Processes,* Vol. 146, N° 4, ASM International, Materials Park, OH; *Modern Plastics Encyclopedia '96,* The McGraw-Hill Companies, New York, NY; R. F. Floral y S. T. Peters, “Composite Structures and Technologies,” anotaciones, 1989; y datos técnicos de fabricantes.

Tabla B.3 Valores de módulo elástico a temperatura ambiente para diversos materiales de ingeniería

| Material | Coeficiente de Poisson |
|---|---|
| **METALES Y ALEACIONES** | |
| **Aceros al carbono y de baja aleación** | |
| Acero /\36 | 0,30 |
| Acero 1020 | 0,30 |
| Acero 1040 | 0,30 |
| Acero 4140 | 0,30 |
| Acero 4340 | 0,30 |
| **Aceros inoxidables** | |
| Acero inoxidable 304 | 0,30 |
| Acero inoxidable 316 | 0,30 |
| Acero inoxidable 405 | 0,30 |
| Acero inoxidable 440A | 0,30 |
| Acero inoxidable 17-7PH | 0,30 |
| **Fundiciones de hierro** | |
| Fundiciones grises | |
| • Grado G1800 | 0.26 |
| • Grado G3000 | 0,26 |
| • Grado G4000 | 0,26 |
| Fundiciones dúctiles | |
| • Grado 60-40-18 | 0,29 |
| • Grado 80-55-06 | 0,31 |
| • Grado 120-90-02 | 0,28 |
| **Aleaciones de aluminio** | |
| Aleación 1100 | 0,33 |
| Aleación 2024 | 0,33 |
| Aleación 6061 | 0,33 |
| Aleación 7075 | 0,33 |
| Aleación 356,0 | 0,33 |

| Material | Coeficiente de Poisson |
|---|---|
| **Aleaciones de cobre** | |
| Cl 1000 (cobre electrolítico) | 0,33 |
| C17200 (cobre al berilio) | 0,30 |
| C26000 (latón de cartuchería) | 0,35 |
| C36000 (latón de fácil mecanizado) | 0,34 |
| C7I500 (cobre-níquel 30 %) | 0,34 |
| C93200 (bronce de rodamientos) | 0,34 |
| **Aleaciones de magnesio** | |
| Aleación AZ31B | 0,35 |
| Aleación AZ9ID | 0,35 |
| **Aleaciones de titanio** | |
| Pureza comercial (ASTM grado 1) | 0,34 |
| Aleación Ti-5Al-2,5Sn | 0,34 |
| Aleación TÍ-6A1-4V | 0,34 |
| **Metales preciosos** | |
| Oro (pureza comercial) | 0,42 |
| Platino (pureza comercial) | 0,39 |
| Plata (comercialmente pura) | 0,37 |
| **Metales refractarios** | |
| Molibdeno (pureza comercial) | 0,32 |
| Tántalo (pureza comercial) | 0,35 |
| Tungsteno (pureza comercial) | 0,28 |
| **Aleaciones no férricas** | |
| Níquel 200 | 0,31 |
| Inconel 625 | 0,31 |
| Monel 400 | 0,32 |

Tabla B.3 *(Continuación)*

| Material | Coeficiente de Poisson |
|---|---|
| Plomo químico | 0,44 |
| Estaño (pureza comercial) | 0,33 |
| Zinc (pureza comercial) | 0,25 |
| Zirconio 702 (grado reactor) | 0,35 |
| **GRAFITO, CERÁMICOS Y MATERIALES SEMICONDUCTORES** | |
| Óxido de aluminio (alúmina) | |
| • 99,9 % puro | 0,22 |
| • 96 % puro | 0,21 |
| • 90 % puro | 0,22 |
| Hormigón | 0,20 |
| Diamante | |
| • Natural | 0,10-0,30 |
| • Sintético | 0,20 |
| Arscniuro de galio | |
| • Orientación <I00> | 0,30 |
| Vidrio de borosilicato (Pyrex) | 0,20 |
| Vidrio de sosa-cal | 0,23 |
| Vitrocerámica (Pyroceram) | 0,25 |
| Sílice fundida | 0,17 |
| Silicio | |
| • Orientación <I00> | 0,28 |
| • Orientación <111> | 0,36 |
| Carburo de silicio | |
| • Compactado en caliente | 0,17 |
| • Sintcrizado | 0,16 |
| Nitruro de silicio | |
| • Compactado en caliente | 0,30 |
| • Enlazado por reacción (RBSN) | 0,22 |
| • Sintcrizado (SSN) | 0,28 |
| Zirconia, 3 % Y2O3 mol, sintetizado | 0,31 |
| **POLÍMEROS** | |
| Nylon 6,6 | 0,39 |
| Policarbonato (PC) | 0,36 |
| Polietileno | |
| • Baja densidad (LDPE) | 0,33-0,40 |
| • Alta densidad (HDPE) | 0,46 |
| Poli(tcrcftalato de ctilcno) (PET) | 0,33 |
| Poli(metacrilato de metilo) (PMMA) | 0,37-0,44 |
| Polipropileno (PP) | 0,40 |
| Poliestireno (PS) | 0,33 |
| Politetrafluoroetileno (PTFE) | 0,46 |
| Poli(cloruro de vinilo) (PVC) | 0,38 |
| **FIBRAS** | |
| Vidrio-E | 0,22 |
| **MATERIALES COMPUESTOS** | |
| Matriz epoxi-fibra de aramida *(Vj* = 0,6) | 0,34 |
| Matriz epoxi-fibra de carbono de alto módulo (^0,6) | 0,25 |
| Matriz epoxi-fibra de vidrio-E (K, = 0,6) | 0,19 |

Fuentes: *ASM Handbooks,* Volúmenes I y 2, y *Engineered Materials Handbook,* Volúmenes I y 4, ASM International, Materials Park, OH; R. F. Floral y S. T. Peters, "Composite Structures and Technologies," anotaciones, 1989; y datos técnicos de fabricantes.

Tabla B.4 Valores de límite elástico, resistencia y ductilidad (alargamiento porcentual) a temperatura ambiente para diversos materiales de ingeniería

| Material/condición | Límite clástico (MPa \|ksi\|) | Resistencia (MPa \|ksi\|) | Alargamiento |
|---|---|---|---|
| **METALES Y ALEACIONES** | | | |
| **Aceros al carbono y de baja aleación** | | | |
| Acero A36 | | | |
| • Laminado en caliente | 220-250(32-36) | 400 500 (58-72,5) | 23 |
| Acero 1020 | | | |
| • Laminado en caliente | 210 (30) (min) | 380 (55) (min) | 25 (min) |
| • Laminado en frío | 350 (51) (min) | 420 (61) (min) | 15 (min) |
| • Recocido (@ 870 °C) | 295 (42,8) | 395 (57,3) | 36.5 |
| • Normalizado (@ 925 °C) | 345 (50,3) | 440 (64) | 38.5 |
| Acero 1040 | | | |
| • Laminado en caliente | 290 (42) (min) | 520 (76) (min) | 18 (min) |
| • Laminado en frío | 490 (71) (min) | 590 (85) (min) | 12 (min) |
| • Recocido (@ 785 °C) | 355 (51,3) | 520 (75,3) | 30,2 |
| • Normalizado (@ 900 °C) | 375 (54,3) | 590 (85) | 28,0 |

Tabla B.4 *(Continuación)*

| Material/condición | Límite elástico (MPa \|ksi\|) | Resistencia (MPa \|ksi\|) | Alargamiento |
|---|---|---|---|
| Acero 4140 | | | |
| • Recocido (@815 °C) | 417(60,5) | 655(95) | 25,7 |
| • Normalizado (@ 870 °C) | 655(95) | 1020(148) | 17,7 |
| • Temple en aceite y revenido (@315 °C) | 1570(228) | 1720 (250) | 11,5 |
| Acero 4340 | | | |
| • Recocido (@ 810 °C) | 472 (68,5) | 745 (108) | 22 |
| • Normalizado (@ 870 °C) | 862 (125) | 1280 (185,5) | 12,2 |
| • Temple en aceite y revenido (@315 °C) | 1620 (235) | 1760 (255) | 12 |
| **Aceros inoxidables** | | | |
| Acero inoxidable 304 | | | |
| • Laminado en caliente y recocido | 205 (30) (mín) | 515 (75) (mín) | 40 (mín) |
| • Endurecido en frío (1/4 H) | 515 (75) (mín) | 860 (125)(mín) | 10 (mín) |
| Acero inoxidable 316 | | | |
| • Laminado en caliente y recocido | 205 (30) (mín) | 515 (75)(mín) | 40 (mín) |
| • Estirado en frío y recocido | 310 (45) (mín) | 620 (90) (mín) | 30 (mín) |
| Acero inoxidable 405 | | | |
| • Recocido | 170 (25) | 415(60) | 20 |
| Acero inoxidable 440A | | | |
| • Recocido | 415(60) | 725 (105) | 20 |
| • Temple y revenido (@315 °C) | 1650 (240) | 1790 (260) | 5 |
| Acero inoxidable 17-7PH | | | |
| • Laminado en frío | 1210 (175)(mín) | 1380 (200) (mín) | 1 (mín) |
| • Endurecido por precipitación (@510 °C) | 1310(190) (mín) | 1450 (210)(mín) | 3,5 (mín) |
| **Fundiciones de hierro** | | | |
| Fundiciones grises | | | |
| • Grado G1800 (bruto de colada) | . . | 124 (18) (mín) | — |
| • Grado G3000 (bruto de colada) | — | 207 (30) (mín) | — |
| • Grado G4000 (bruto de colada) | — | 276 (40) (mín) | — |
| Fundiciones dúctiles | | | |
| • Grado 60-4018- (recocido) | 276 (40) (mín) | 414 (60) (mín) | 18 (mín) |
| • Grado 80-55-06 (bruto de colada) | 379 (55) (mín) | 552 (80) (mín) | 6 (mín) |
| • Grado 120-90-02 (temple en aceite y revenido) | 621 (90) (mín) | 827 (120) (mín) | 2 (mín) |
| **Aleaciones de aluminio** | | | |
| Aleación 1100 | | | |
| • Recocido (O) | 34 (5) | 90(13) | 40 |
| • Endurecimiento por deformación (H14) | 117(17) | 124(18) | 15 |
| Aleación 2024 | | | |
| • Recocido (O) | 75(11) | 185 (27) | 20 |
| • Tratamiento térmico y envejecimiento (T3) | 345 (50) | 485 (70) | 18 |
| • Tratamiento térmico y envejecimiento (T35I) | 325 (47) | 470(68) | 20 |
| Aleación 6061 | | | |
| • Recocido (O) | 55 (8) | 124(18) | 30 |
| • Tratamiento térmico y envejecimiento (T6y T651) | 276 (40) | 310(45) | 17 |
| Aleación 7075 | | | |
| • Recocido (O) | 103(15) | 228 (33) | 17 |
| • Tratamiento térmico y envejecimiento (T6) | 505 (73)_____ | 572 (83) | 11 |

Tabla B.4 *(Continuación)*

| Material/condición | Límite elástico (MPa \|ksi\|) | Resistencia (MPa \|ksi\|) | Alargamiento |
|---|---|---|---|
| Aleación 356.0 | | | |
| • Bruto de colada | 124(18) | 164(24) | 6 |
| • Tratamiento térmico y envejecimiento (T6) | 164(24) | 228 (33) | 3,5 |
| **Aleaciones de cobre** | | | |
| Cl 1000 (cobre electrolítico) | | | |
| • Laminado en caliente | 69(10) | 220 (32) | 45 |
| • Laminado en frío (H04) | 310(45) | 345 (50) | 12 |
| C17200 (cobre al berilio) | | | |
| • Tratamiento de solución | 195-380 (28-55) | 415-540(60 78) | 35 60 |
| • Tratamiento de solución y envejecimiento (@ 330 °C) | 965-1205 (140-175) | 1140-1310(165-190) | 4-10 |
| C26000 (latón de cartuchería) | | | |
| • Recocido | 75-150 (11-22) | 300-365 (43,5-53,0) | 54-68 |
| • Laminado en frío (H04) | 435(63) | 525 (76) | 8 |
| C36000 (latón de fácil mecanizado) | | | |
| • Recocido | 125(18) | 340 (49) | 53 |
| • Laminado en frío (H02) | 310(45) | 400 (58) | 25 |
| C71500 (cobre-níquel 30 %) | | | |
| • Laminado en caliente | 140 (20) | 380 (55) | 45 |
| • Laminado en frío (H80) | 545 (79) | 580 (84) | 3 |
| C93200 (bronce de rodamientos) | | | |
| • Moldeado en arena | 125(18) | 240 (35) | 20 |
| **Aleaciones de magnesio** | | | |
| Aleación AZ31B | | | |
| • Laminado | 220 (32) | 290(42) | 15 |
| • De extrusión | 200 (29) | 262 (38) | 15 |
| Aleación AZ91D | | | |
| • Bruto de colada | 97-150 (14-22) | 165-230 (24-33) | 3 |
| **Aleaciones de titanio** | | | |
| Pureza comercial (ASTM grado 1) | | | |
| • Recocido | 170 (25) (min) | 240 (35) (min) | 24 |
| Aleación Ti-5Al-2,5Sn | | | |
| • Recocido | 760 (HO) (min) | 790 (115) (min) | 16 |
| Aleación TÍ-6AI-4V | | | |
| • Recocido | 830 (120)(min) | 900 (130)(min) | 14 |
| • Tratamiento de solución y envejecimiento | 1103 (160) | 1172 (170) | 10 |
| **Metales preciosos** | | | |
| Oro (pureza comercial) | | | |
| • Recocido | nil | 130(19) | 45 |
| • Laminado en frío (reducción del 60 %) | 205 (30) | 220 (32) | 4 |
| Platino (pureza comercial) | | | |
| • Recocido | <13,8 (2) | 125-165 (18-24) | 30-40 |
| • Laminado en frío (50 %) | — | 205-240 (30-35) | 1-3 |
| Plata (comercialmente pura) | | | |
| • Recocido | — | 170 (24,6) | 44 |
| • Laminado en frío (50 %) | — | 296(43) | 3,5 |

**Tabla B.4** ***(Continuación)***

| Material/condición | Límite elástico (MPa \|ksi\|) | Resistencia (MPa \|ksi\|) | Alargamiento |
|---|---|---|---|
| **Metales refractarios** | | | |
| Molibdeno (pureza comercial) | 500 (72,5) | 630(91) | 25 |
| Tántalo (pureza comercial) | 165(24) | 205 (30) | **40** |
| Tungsteno (pureza comercial) | 760(110) | 960(139) | 2 |
| **Aleaciones no férricas** | | | |
| Níquel 200 (recocido) | 148 (21,5) | 462(67) | 47 |
| Inconel 625 (recocido) | 517(75) | 930(135) | 42,5 |
| Monel 400 (recocido) | 240 (35) | 550 (80) | **40** |
| Aleación Haynes 25 | 445 (65) | 970(141) | **62** |
| Invar (recocido) | 276 (40) | 517(75) | **30** |
| Súper invar (recocido) | 276 (40) | 483 (70) | **30** |
| Kovar (recocido) | 276 (40) | 517(75) | **30** |
| Plomo químico | 6-8 (0,9-1,2) | 16-19(2,3-2,7) | 30-60 |
| Plomo al antimonio (6 %) (moldeo en coquilla) | — | 47,2 (6,8) | **24** |
| Estaño (pureza comercial) | H (1,6) | — | **57** |
| Soldadura estaño-plomo (60Sn-40Pb) | — | 52,5 (7,6) | 30-60 |
| Zinc (pureza comercial)<br>• !,aminado en caliente (anisotrópico)<br>• Laminado en frío (anisotrópico) | <br>—<br>— | <br>134-159 (19,4-23,0)<br>145-186(21-27) | <br>50-65<br>40-50 |
| Zirconio 702 (grado reactor)<br>• Laminado en frío y recocido | <br>207 (30) (min) | <br>379 (55)(min) | <br>16 (min) |
| **GRAFITO, CERÁMICOS Y MATERIALES SEMICONDUCTORES"** | | | |
| Óxido de aluminio (alúmina)<br>• 99,9% puro<br>• 96 % puro<br>• 90 % puro | <br>—<br>—<br>— | <br>282-551 (41-80)<br>358 (52)<br>337(49) | <br>—<br>—<br>— |
| Hormigón'' | — | 37,3-41,3 (5,4-6,0) | — |
| Diamante<br>• Natural<br>• Sintético | <br>—<br>— | <br>1050 (152)<br>800 1400(116 203) | <br>—<br>— |
| Arscniuro de galio<br>• Orientación {100}, pulido<br>• Orientación {100}, súperficie rugosa | <br>—<br>— | <br>66 (9,6/<br>57 (8,3/ | <br>—<br>— |
| Vidrio de borosilicato (Pyrex) | — | 69(10) | — |
| Vidrio de sosa-cal | — | 69(10) | — |
| Vitrocerámica (Pyroceram) | — | 123-370 (18-54) | — |
| Grafito<br>• De extrusión (en la dirección de grano)<br>• Moldeado isostáticamente | <br>—<br>— | <br>13,8-34,5 (2,0-5,0)<br>31-69(4,5-10) | <br>—<br>— |
| Sílice fundida | — | 104(15) | — |
| Silicio<br>• Orientación {100}, superficie rugosa<br>• Orientación {100}, grabado láser | <br>—<br>— | <br>130(18,9)<br>81,8(11,9) | <br>—<br>— |

Tabla B.4 *(Continuación)*

| Material/condición | Límite elástico (MPa \|ksi\|) | Resistencia (MPa [ksi]) | Alargamiento |
|---|---|---|---|
| Carburo de silicio | | | |
| • Compactado en caliente | _ | 230-825 (33-120) | _ |
| • Sinterizado | — | 96-520(14-75) | — |
| Nitruro de silicio | | | |
| • Compactado en caliente | — | 700-1000(100-150) | — |
| • Enlazado por reacción (RBSN) | — | 250-345 (36-50) | — |
| • Sinterizado (SSN) | — | 414-650 (60-94) | — |
| Zirconia, 3 % $Y_2O_?$ mol, sinterizado | — | 800-1500(116-218) | — |
| **POLÍMEROS** | | | |
| Elastómeros | | | |
| • Acrilonitrilo-butadieno (nitrilo) | — | 6,9-24,1 ( !,0-3,5) | 400-600 |
| • Butadieno-estireno (SBR) | — | 12,4-20,7(1,8-3,0) | 450-500 |
| • Silicona | — | 10,3(1,5) | 100-800 |
| Epoxi | — | 27,6-90,0 (4,0-13) | 3-6 |
| Nylon 6,6 | | | |
| • Seco, moldeado | 55,1-82,8 (8-12) | 94,5(13,7) | 15-80 |
| • 50% humedad relativa | 44,8-58,6 (6,5-8,5) | 75,9(11) | 150-300 |
| Fcnólico (resina fenólica) | — | 34,5-62,1 (5,0 9,0) | !,5-2,0 |
| Tcreftalato de Polibutileno (PBT) | 56,6 60,0 (8,2-8,7) | 56,6 60,0 (8,2-8,7) | 50-300 |
| Policarbonato (PC) | 62,1 (9) | 62,8-72,4 (9,1-10,5) | 110-150 |
| Policster (tcrmocstable) | — | 41,4- 89,7 (6,0-13,0) | <2,6 |
| Polictercter-cctona (PEEK) | 91 (13,2) | 70,3-103 (10,2-15,0) | 30-150 |
| Polictileno | | | |
| • Baja densidad (LDPE) | 9,0-14,5 (1,3-2,1) | 8,3-31,4(1,2-4,55) | 100-650 |
| • Alta densidad (HDPE) | 26,2-33,1 (3,8-4,8) | 22,1-31,0 (3,2-4,5) | 10-1200 |
| • Ultra-alto peso molecular (UHMWPE) | 21,4-27,6 (3,1-4,0) | 38,6-48,3 (5,6-7,0) | 350-525 |
| Poli(tereftalato de etileno) (PET) | 59,3 (8,6) | 48,3-72,4 (7,0-10,5) | 30-300 |
| Poli(metacrilato de metilo) (PMMA) | 53,8-73,1 (7,8-10,6) | 48,3-72,4 (7,0-10,5) | 2,0-5,5 |
| Polipropileno (PP) | 31,0-37,2 (4,5-5,4) | 31,0-41,4 (4,5-6,0) | 100-600 |
| Poliestireno (PS) | 25,0-69,0 (3,63-10,0) | 35,9-51,7(5,2-7,5) | !,2-2,5 |
| Politetrafluoroetileno (PTFE) | 13,8-15,2 (2,0-2,2) | 20,7-34,5 (3,0-5,0) | 200-400 |
| Poli(cloruro de vinilo) (PVC) | 40,7-44,8 (5,9-6,5) | 40,7-51,7(5,9-7,5) | 40-80 |
| **FIBRAS** | | | |
| Aramida (Kcvlar 49) | — | 3600 4100(525-600) | 2,8 |
| Carbono | | | |
| • Módulo estándar (longitudinal) (a partir de PAN) | 1 | 3800 4200(550 610) | 2 |
| • Módulo intermedio (longitudinal) (a partir de PAN) | — | 4650-6350 (675-920) | 1,8 |
| • Alto módulo (longitudinal) (a partir de PAN) | — | 2500-4500 (360-650) | 0,6 |
| • Módulo ultra alto (longitudinal) (a partir de brea) | — | 2620-3630 (380-526) | 0,30-0,66 |
| Vidrio-E | — | 3450 (500) | 4,3 |

Tabla B.4 *(Continuación)*

| Material/condición | Límite elástico (MPa [ksi]) | Resistencia (MPa [ksi]) | Alargamiento |
|---|---|---|---|
| **MATERIALES COMPUESTOS** | | | |
| Matriz cpoxi-fibra de aramida (alineada. 0,6) | | | |
| • Dirección longitudinal | — | 1380 (200) | 1,8 |
| • Dirección transversal | — | 30 (4,3) | 0,5 |
| Matriz epoxi-fibra de carbono de alto módulo (alineada, P/=0,6) | | | |
| • Dirección longitudinal | | 760 (110) | 0,3 |
| • Dirección transversal | — | 28 (4) | 0,4 |
| Matriz cpoxi-fibra de vidrio-E (alineada, 0,6) | | | |
| • Dirección longitudinal | — | 1020 (150) | 2,3 |
| • Dirección transversal | — | 40 (5,8) | 0,4 |
| Madera | | | |
| • Abeto Douglas (mezcla al 12 %) | | | |
| Paralelo al grano | | 108(15,6) | |
| Perpendicular al grano | — | 2,4 (0,35) | — |
| • Roble rojo (mezcla al 12 %) | | | |
| Paralelo al grano | — | 112 (16,3) | — |
| Perpendicular al grano | — | 7,2(1,05) | — |

"Los valores de resistencia de grafito, cerámicos y semiconductores se han obtenido mediante ensayos de flexión.
' La resistencia del hormigón se ha medido a compresión.
‘ Resistencia a flexión con probabilidad del 50%.

Fuentes: *ASM Handbooks,* Volúmenes 1 y 2, *Engineered Materials Handbook,* Volúmenes I y 4, *Metals Handbook: Properties and Selection: Nonferrous Aleacións and Pure Metals,* Vol. 2. 9ª edición, y *Advanced Materials & Processes,* Vol. 146. N° 4. ASM International, Materials Park, OH; *Modern Plastics Encyclopedia "96,* The McGraw-Hill Companies, New York, NY; R. F. Floral y S. T. Peters, “Composite Structures and Technologies,” anotaciones, 1989; y datos técnicos de fabricantes.

Tabla B.5
Valores de tenacidad de fractura en deformación plana y valores de resistencia para diversos materiales de ingeniería

| Material | Tenacidad de fractura MPa \ ni | Tenacidad de fractura ksi \in. | Resistencia[1'] (MPa) |
|---|---|---|---|
| **METALES Y ALEACIONES** | | | |
| **Aceros al carbono y de baja aleación** | | | |
| Acero 1040 | 54,0 | 49,0 | 260 |
| Acero 4140 | | | |
| • Templado y revenido @ 370 °C | 55-65 | 50-59 | 1375-1585 |
| • Templado y revenido @ 482 °C | 75-93 | 68,3-84,6 | 1100 1200 |
| Acero 4340 | | | |
| • Templado y revenido @ 260 °C | 50,0 | 45,8 | 1640 |
| • Templado y revenido @425 °C | 87,4 | 80,0 | 1420 |
| **.Aceros inoxidables** | | | |
| Acero inoxidable 17-7PH | | | |
| • Endurecido por precipitación @510°C | 76 | 69 | 1310 |
| **Aleaciones de aluminio** | | | |
| Aleación 2024-T3 | 44 | 40 | 345 |
| Aleación 7075-T651 | 24 | 22 | 495 |

Tabla B.5
*(Continuación)*

| Material | Tenacidad de fractura MPaxin | Tenacidad de fractura ksi x'in. | Resistencia[1'] (MPa) |
|---|---|---|---|
| **Aleaciones de magnesio** | | | |
| Aleación AZ31B | | | |
| • De extrusión | 28,0 | 25,5 | 200 |
| **Aleaciones de titanio** | | | |
| Aleación Ti-5Al-2,5Sn | | | |
| • Enfriado al aire | 71,4 | 65,0 | 876 |
| Aleación TÍ-6AI-4V | | | |
| • Estructura equiaxial | 44-66 | 40-60 | 910 |
| **GRAFITO, CERÁMICOS Y MATERIALES SEMICONDUCTORES** | | | |
| Óxido de aluminio (alúmina) | | | |
| • 99,9% puro | 4,2-5,9 | 3,8-5,4 | 282-551 |
| • 96 % puro | 3,85-3,95 | 3,5-3,6 | 358 |
| 1 lormigón | 0,2-1,4 | 0,18-1,27 | — |
| Diamante | | | |
| • Natural | 3,4 | 3,1 | 1050 |
| • Sintético | 6,0-10,7 | 5,5-9,7 | 800-1400 |
| Arscniuro de galio | | | |
| • Dirección {100} | 0,43 | 0,39 | 66 |
| • Dirección {110} | 0,31 | 0,28 | — |
| • Dirección {111} | 0,45 | 0,41 | — |
| Vidrio de borosilicato (Pyrex) | 0,77 | 0,70 | 69 |
| Vidrio de sosa-cal | 0,75 | 0,68 | 69 |
| Vitrocerámica (Pyroceram) | !,6-2,1 | 1,5-1,9 | 123-370 |
| Sílice fundida | 0,79 | 0,72 | 104 |
| Silicio | | | |
| • Dirección {100} | 0,95 | 0,86 | — |
| • Dirección {110} | 0,90 | 0.82 | — |
| • Dirección {111} | 0,82 | 0,75 | — |
| Carburo de silicio | | | |
| • Compactado en caliente | 4,8-6,1 | 4,4-5,6 | 230-825 |
| • Sinterizado | 4,8 | 4,4 | 96 520 |
| Nitruro de silicio | | | |
| • Compactado en caliente | 4,1-6,0 | 3,7-5,5 | 700-1000 |
| • Enlazado por reacción (RBSN) | 3,6 | 3.3 | 250 345 |
| • Sinterizado (SSN) | 5,3 | 4,8 | 414-650 |
| Zirconia, 3 % $Y_2O_3$ mol, sinterizado | 7,0-12,0 | 6,4-10,9 | 800-1500 |
| **POLÍMEROS** | | | |
| Epoxi | 0.6 | 0,55 | — |
| Nylon 6,6 | 2,5-3,0 | 2,3-2,7 | 44,8-58,6 |
| Policarbonato (PC) | 2,2 | 2,0 | 62,1 |
| Poliéster (termoestable) | 0,6 | 0,55 | — |
| Poli(tereftalato de etileno) (PET) | 5,0 | 4,6 | 59,3 |
| Poli(mctacrilato de metilo) (PMMA) | 0,7-1,6 | 0,6-1,5 | 53,8-73,1 |
| Polipropileno (PP) | 3,0-4,5 | 2,7-4,1 | 31,0-37,2 |
| Poliestireno (PS) | 0,7-1,1 | 0,6-1,0 | — |
| Poli(cloruro de vinilo) (PVC) | 2,0-4,0 | !,8-3,6 | 40,7-44,8 |

"Para aleaciones metálicas y polímeros, la resistencia indicada es la a tracción, mientras que para materiales cerámicos se ha considerado la resistencia a flexión.

Fuentes: *ASM Handbooks,* Volúmenes 1 y 19, *Engineered Materials Handbook,* Volúmenes 2 y 4, y *A dvanced Materials & Processes,* Vol. 137, N° 6, ASM International, Materials Park, OH.

Tabla B.6
Valores de coeficiente lineal de dilatación térmica a temperatura ambiente para diversos materiales de ingeniería

| Material | Coeficiente de dilatación térmica $10^{-6}$ (°C)$^{-1}$ | $10^{-6}$ (°F)$^{-1}$ |
|---|---|---|
| METALES Y ALEACIONES | | |
| Aceros al carbono y de baja aleación | | |
| Acero A36 | 11,7 | 6,5 |
| Acero 1020 | 11,7 | 6,5 |
| Acero 1040 | 11,3 | 6,3 |
| Acero 4140 | 12,3 | 6,8 |
| Acero 4340 | 12,3 | 6,8 |
| Aceros inoxidables | | |
| Acero inoxidable 304 | 17,2 | 9,6 |
| Acero inoxidable 316 | 16.0 | 8,9 |
| Acero inoxidable 405 | 10,8 | 6,0 |
| Acero inoxidable 440A | 10,2 | 5,7 |
| Acero inoxidable 17-7PH | 11,0 | 6,1 |
| Fundiciones de hierro | | |
| Fundiciones grises | | |
| • Grado G1800 | 11,4 | 6,3 |
| • Grado G3000 | 11,4 | 6.3 |
| • Grado G4000 | 11,4 | 6,3 |
| Fundiciones dúctiles | | |
| • Grado 60-40-18 | 11,2 | 6,2 |
| • Grado 80-55-06 | 10,6 | 5,9 |
| Aleaciones de aluminio | | |
| Aleación 1100 | 23,6 | 13,1 |
| Aleación 2024 | 22.9 | 12,7 |
| Aleación 6061 | 23,6 | 13.1 |
| Aleación 7075 | 23,4 | 13,0 |
| Aleación 356,0 | 21,5 | 11.9 |
| Aleaciones de cobre | | |
| C11000 (cobre electrolítico) | 17,0 | 9,4 |
| C17200 (cobre al berilio) | 16,7 | 9,3 |
| C26000 (latón de cartuchería) | 19,9 | 11,1 |
| C36000 (latón de fácil mecanizado) | 20,5 | 11,4 |
| C71500 (cobre-níquel 30 %) | 16,2 | 9.0 |
| C93200 (bronce de rodamientos) | 18.0 | 10.0 |
| Aleaciones de magnesio | | |
| Aleación AZ31B | 26,0 | 14.4 |
| Aleación /\Z91D | 26,0 | 14.4 |
| Aleaciones de titanio | | |
| Pureza comercial (ASTM grado 1 ) | 8,6 | 4,8 |
| Aleación Ti-5Al-2,5Sn | 9.4 | 5.2 |
| Aleación Ti-6A1^4V | 8,6 | 4,8 |

Tabla B.6
*(Continuación)*

| Material | Coeficiente de dilatación térmica !(!-⁰C)⁶)-¹ | 10-⁶(°F)¹- |
|---|---|---|
| Metales preciosos | | |
| Oro (pureza comercial) | 14,2 | 7,9 |
| Platino (pureza comercial) | 9,1 | 5,1 |
| Plata (comercialmente pura) | 19,7 | 10,9 |
| Metales refractarios | | |
| Molibdeno (pureza comercial) | 4,9 | 2,7 |
| Tántalo (pureza comercial) | 6,5 | 3,6 |
| Tungsteno (pureza comercial) | 4,5 | 2,5 |
| Aleaciones no férricas | | |
| Níquel 200 | 13,3 | 7,4 |
| Inconel 625 | 12,8 | 7,1 |
| Monel 400 | 13,9 | 7,7 |
| Aleación Haynes 25 | 12,3 | 6,8 |
| Invar | 1,6 | 0,9 |
| Super invar | 0,72 | 0,40 |
| Kovar | 5,1 | 2,8 |
| Plomo químico | 29,3 | 16,3 |
| Plomo al antimonio (6 %) | 27,2 | 15,1 |
| Estaño (pureza comercial) | 23,8 | 13,2 |
| Soldadura estaño-plomo (60Sn 40Pb) | 24,0 | 13,3 |
| Zinc (pureza comercial) | 23,0-32,5 | 12,7-18,1 |
| Zirconio 702 (grado reactor) | 5,9 | 3,3 |
| **GRAFITO, CERÁMICOS Y MATERIALES SEMICONDUCTORES** | | |
| Óxido de aluminio (alúmina) | | |
| • 99,9% puro | 7,4 | 4,1 |
| • 96 % puro | 7,4 | 4,1 |
| • 90% puro | 7,0 | 3,9 |
| Hormigón | 10,0-13,6 | 5,6-7,6 |
| Diamante (natural) | 0,11-1,23 | 0,06-0,68 |
| Arscniuro de galio | 5,9 | 3,3 |
| Vidrio de borosilicato (Pyrex) | 3,3 | 1,8 |
| Vidrio de sosa-cal | 9,0 | 5,0 |
| Vitroccrámica (Pyroceram) | 6,5 | 3,6 |
| Grafito | | |
| • De extrusión | 2,0-2,7 | !,1-1,5 |
| • Moldeado isostáticamente | 2,2-6,0 | !,2-3,3 |
| Sílice fundida | 0,4 | 0,22 |
| Silicio | 2,5 | 1,4 |
| Carburo de silicio | | |
| • Compactado en caliente | 4,6 | 2,6 |
| • Sinterizado | 4,1 | 2,3 |

**Tabla B.6**
*(Continuación)*

| Material | Coeficiente de dilatación térmica | |
|---|---|---|
| | $10^{-*}$ ($^0$C)$^{-1}$ | $lO^{1-6}$(^)$^-$ |
| Nitruro de silicio | | |
| • Compactado en caliente | 2,7 | 1,5 |
| • Enlazado por reacción (RBSN) | 3,1 | 1,7 |
| • Sinterizado (SSN) | 3,1 | 1,7 |
| Zirconia, 3 %$Y_2O_3$ mol, sinterizado | 9,6 | 5,3 |
| **POLÍMEROS** | | |
| Elastómeros | | |
| • Acrilonitrilo-butadieno (nitrilo) | 235 | 130 |
| • Butadieno-estireno (SBR) | 220 | 125 |
| • Silicona | 270 | 150 |
| Epoxi | 81-117 | 45-65 |
| Nylon 6,6 | 144 | 80 |
| Fenólico (resina fenolica) | 122 | 68 |
| Tereftalato de Polibutileno (PBT) | 108-171 | 60-95 |
| Policarbonato (PC) | 122 | 68 |
| Poliéstcr (termoestable) | 100-180 | 55-100 |
| Poliétereter-cetona (PEEK) | 72-85 | 40-47 |
| Polietileno | | |
| • Baja densidad (LDPE) | 180-400 | 100-220 |
| • Alta densidad (HDPE) | 106 198 | 59-110 |
| • Ultra-alto peso molecular (UHMWPE) | 234-360 | 130-200 |
| Pol¡(tereftalato de etileno) (PET) | 117 | 65 |
| Poli(metacrilato de metilo) (PMMA) | 90-162 | 50-90 |
| Polipropileno (PP) | 146-180 | 81-100 |
| Poliestireno (PS) | 90-150 | 50-83 |
| Politetrafluoroetileno (PTFE) | 126-216 | 70-120 |
| Poli(cloruro de vinilo) (PVC) | 90-180 | 50-100 |
| **FIBRAS** | | |
| Aramida (Kevlar 49) | | |
| • Dirección longitudinal | -2,0 | -1.1 |
| • Dirección transversal | 60 | 33 |
| Carbono | | |
| • Módulo estándar (a partir de PAN) | | |
| Dirección longitudinal | -0,6 | -0,3 |
| Dirección transversal | 10.0 | 5,6 |
| • Módulo intermedio (a partir de PAN) | | |
| Dirección longitudinal | -0.6 | -0,3 |
| • Alto módulo (a partir de PAN) | | |
| Dirección longitudinal | -0,5 | -0,28 |
| Dirección transversal | 7,0 | 3,9 |
| • Módulo ultra alto (a partir de brea) | | |
| Dirección longitudinal | -1,6 | -0,9 |
| Dirección transversal | 15.0 | 8,3 |
| Vidrio-E | 5.0 | 2,8 |

Tabla B.6
*(Continuación)*

| Material | Coeficiente de dilatación térmica l0-°C)6)-1 | Coeficiente de dilatación térmica !()-0F)6)-1 |
|---|---|---|
| **MATERIALES COMPUESTOS** | | |
| Matriz cpoxi-fibra de aramida (*7=0,6) | | |
| • Dirección longitudinal | -4,0 | -2,2 |
| • Dirección transversal | 70 | 40 |
| Matriz epoxi-fibra de carbono de alto módulo (P) = 0,6) | | |
| • Dirección longitudinal | -0,5 | -0,3 |
| • Dirección transversal | 32 | 18 |
| Matriz epoxi-fibra de vidrio-E (*>=0,6) | | |
| • Dirección longitudinal | 6,6 | 3,7 |
| • Dirección transversal | 30 | 16,7 |
| Madera | | |
| • Abeto Douglas (mezcla al 12 %) | | |
| Paralelo al grano | 3,8-5,1 | 2,2-2,8 |
| Perpendicular al grano | 25,4-33,8 | 14,1-18,8 |
| • Roble rojo (mezcla al 12 %) | | |
| Paralelo al grano | 4,6-5,9 | 2,6-3,3 |
| Perpendicular al grano | 30,6-39,1 | 17,0-21,7 |

Fuentes: *ASM Handbooks.* Volúmenes 1 y 2, *Engineered Materials Handbook,* Volúmenes i y *4, Metals Handbook: Properties and Selection: Nonferrous A leacións and Pure Metals,* Vol. 2, 9ª edición, y *Advanced Materials & Processes,* Vol. 146, N° 4, ASM International, Materials Park. OH; *Modern Plastics Encyclopedia '96,* The McGraw-Hill Companies, New York, NY; R. F. Floral y S. T. Peters, "Composite Structures and Technologies," anotaciones. 1989; y datos técnicos de fabricantes.

Table B.7
Valores de conductividad térmica a temperatura ambiente para diversos materiales de ingeniería

| Material | Conductividad térmica W/m-K | Conductividad térmica Btu/ft h °F |
|---|---|---|
| **METALES Y ALEACIONES .Aceros al carbono y de baja aleación** | | |
| Acero A36 | 51,9 | 30 |
| Acero 1020 | 51,9 | 30 |
| Acero 1040 | 51,9 | 30 |
| **Aceros inoxidables** | | |
| Acero inoxidable 304 (recocido) | 16,2 | 9,4 |
| Acero inoxidable 316 (recocido) | 15,9 | 9,2 |
| Acero inoxidable 405 (recocido) | 27,0 | 15,6 |
| Acero inoxidable 440A (recocido) | 24,2 | 14,0 |
| Acero inoxidable 17-7PH (recocido) | 16,4 | 9,5 |
| **Fundiciones de hierro** | | |
| Fundiciones grises | | |
| • Grado G1800 | 46,0 | 26,6 |
| • Grado G3000 | 46,0 | 26,6 |
| • Grado G4000 | 46,0 | 26,6 |
| Fundiciones dúctiles | | |
| • Grado 60-40-18 | 36,0 | 20,8 |
| • Grado 80-55-06 | 36,0 | 20,8 |
| • Grado 120-90-02 | 36,0 | 20,8 |

Tabla B.7
*(Continuación)*

| Material | Conductividad térmica | |
|---|---|---|
| | W/mK | Btu/ft h °F |
| **Aleaciones de aluminio** | | |
| Aleación 1100 (recocido) | 222 | 128 |
| Aleación 2024 (recocido) | 190 | 110 |
| Aleación 6061 (recocido) | 180 | 104 |
| Aleación 7075-T6 | 130 | 75 |
| Aleación 356,0-T6 | 151 | 87 |
| **Aleaciones de cobre** | | |
| C11000 (cobre electrolítico) | 388 | 224 |
| C17200 (cobre al berilio) | 105-130 | 60-75 |
| C26000 (latón de cartuchería) | 120 | 70 |
| C36000 (latón de fácil mecanizado) | 115 | 67 |
| C71500 (cobre-níquel 30%) | 29 | 16,8 |
| C93200 (bronce de rodamientos) | 59 | 34 |
| **Aleaciones de magnesio** | | |
| Aleación AZ31B | 96" | 55" |
| Aleación AZ91D | 72" | 43" |
| **Aleaciones de titanio** | | |
| Pureza comercial (ASTM grado 1) | 16 | 9,2 |
| Aleación Ti-5Al-2,5Sn | 7,6 | 4,4 |
| Aleación TÍ-6A1-4V | 6,7 | 3,9 |
| **Metales preciosos** | | |
| Oro (pureza comercial) | 315 | 182 |
| Platino (pureza comercial) | 71′* | 41″ |
| Plata (comercialmente pura) | 428 | 247 |
| **Metales refractarios** | | |
| Molibdeno (pureza comercial) | 142 | 82 |
| Tántalo (pureza comercial) | 54,4 | 31,4 |
| Tungsteno (pureza comercial) | 155 | 89,4 |
| **Aleaciones no férricas** | | |
| Níquel 200 | 70 | 40,5 |
| Inconel 625 | 9,8 | 5,7 |
| Monel 400 | 21,8 | 12,6 |
| Aleación Haynes 25 | 9,8 | 5,7 |
| Invar | 10 | 5,8 |
| Súper invar | 10 | 5,8 |
| Kovar | 17 | 9,8 |
| Plomo químico | 35 | 20,2 |
| Plomo al antimonio (6 %) | 29 | 16,8 |
| Estaño (pureza comercial) | 60,7 | 35,1 |
| Soldadura estaño-plomo (60Sn-40Pb) | 50 | 28,9 |
| Zinc (pureza comercial) | 108 | 62 |
| Zirconio 702 (grado reactor) | 22 | 12,7 |

Tabla B.7
*(Continuación)*

| Material | Conductividad térmica W/m-K | Conductividad térmica Btu/ft h-°F |
|---|---|---|
| **GRAFITO, CERÁMICOS Y MATERIALES SEMICONDUCTORES** | | |
| Óxido de aluminio (alúmina) | | |
| • 99,9% puro | 39 | 22,5 |
| • 96 % puro | 35 | 20 |
| • 90 % puro | 16 | 9,2 |
| Hormigón | 1,25-1,75 | 0,72-1,0 |
| Diamante | | |
| • Natural | 1450-4650 | 840-2700 |
| • Sintético | 3150 | 1820 |
| Arseniuro de galio | 45,5 | 26,3 |
| Vidrio de borosilicato (Pyrex) | 1,4 | 0,81 |
| Vidrio de sosa-cal | 1,7 | l,o |
| Vitrocerámica (Pyroceram) | 3,3 | 1,9 |
| Grafito | | |
| • De extrusión | 130-190 | 75-110 |
| • Moldeado isostáticamente | 104-130 | 60-75 |
| Sílice tundida | 1,4 | 0,81 |
| Silicio | 141 | 82 |
| Carburo de silicio | | |
| • Compactado en caliente | 80 | 46,2 |
| • Sinterizado | 71 | 41 |
| Nitruro de silicio | | |
| • Compactado en caliente | 29 | 17 |
| • Enlazado por reacción (RBSN) | 10 | 6 |
| • Sinterizado (SSN) | 33 | 19,1 |
| Zirconia, 3 %$Y_2O_3$ mol, sinterizado | 2,0-3,3 | !,2-1,9 |
| POLÍMEROS | | |
| Elastómeros | | |
| • Acrilonitrilo-butadicno (nitrito) | 0,25 | 0,14 |
| • Butadicno-estircno (SBR) | 0,25 | 0,14 |
| • Silicona | 0,23 | 0,13 |
| Epoxi | 0,19 | 0,11 |
| Nylon 6,6 | 0,24 | 0,14 |
| Fenólico (resina fenólica) | 0,15 | 0,087 |
| Tereftalato de Polibutileno (PBT) | 0,18-0,29 | 0,10-0,17 |
| Policarbonato (PC) | 0,20 | 0,12 |
| Poliéster (tennoestable) | 0,17 | 0,10 |
| Polietileno | | |
| • Baja densidad (LDPE) | 0,33 | 0,19 |
| • Alta densidad (HDPE) | 0,48 | 0,28 |
| • Ultra-alto peso molecular (UHMWPE) | 0,33 | 0,19 |
| Poii(tcreftalato de ctileno) (PET) | 0,15 | 0,087 |
| Poli(mctacrilato de metilo) (PMMA) | 0,17-0,25 | 0,10-0,15 |
| Polipropileno (PP) | 0,12 | 0,069 |
| Policstireno (PS) | 0,13 | 0,075 |

Tabla B.7
*(Continuación)*

| Material | Conductividad térmica W/m K | Conductividad térmica Btu/ft h °F |
|---|---|---|
| Politetrafluoroetileno (PTFE) | 0,25 | 0,14 |
| Poli(cloruro de vinilo) (PVC) | 0,15-0,21 | 0,08-0,12 |
| FIBRAS | | |
| Carbono (longitudinal) | | |
| • Mòdulo estandar (a partir de PAN) | II | 6,4 |
| • Mòdulo intermedio (a partir de PAN) | 15 | 8,7 |
| • Alto mòdulo (a partir de PAN) | 70 | 40 |
| • Mòdulo ultra alto (a partir de brea) | 320-600 | 180-340 |
| Vidrio-E | 1,3 | 0,75 |
| MATERIALES COMPUESTOS | | |
| Madera | | |
| • Abeto Douglas (mezcla al 12 %) Perpendicular al grano | 0,14 | 0,08 |
| • Roble rojo (mezcla al 12%) Perpendicular ai grano | 0,18 | 0,11 |

Fuentes: *ASM Handbooks,* Volúmenes 1 y 2, *Engineered Materials Handbook,* Volúmenes 1 y 4, *Metals Handbook: Properties and Selection: Nonferrous Aleaciόns and Pure Metals,* Vol. 2, 9ª edición, y *Advanced Materials & Processes.* Vol. 146, N° 4, ASM International, Materials Park, OH; *Modern Plastics Encyclopedia '96* y *Modern Plastics Encyclopedia ¡977-1978,* The McGraw-Hill Companies, New York. NY; y datos técnicos de fabricantes.

″A 100 °C,
′·A 0 °C,

Tabla B.8
Valores de calor específico a temperatura ambiente para diversos materiales de ingeniería

| Material | Calor específico J/kg-K | Calor específico $I0^{2-}$ Btu/$lb_{rn}$-°F |
|---|---|---|
| METALES ¥ ALEACIONES<br>Aceros al carbono y de baja aleación | | |
| Acero A36 | 486″ | 11,6″ |
| Acero 1020 | 486″ | 11,6″ |
| Acero 1040 | 486″ | 11,6″ |
| Aceros inoxidables | | |
| Acero inoxidable 304 | 500 | 12,0 |
| Acero inoxidable 316 | 502 | 12,1 |
| Acero inoxidable 405 | 460 | 11,0 |
| Acero inoxidable 440A | 460 | 11,0 |
| Acero inoxidable 17-7PH | 460 | 11,0 |
| Fundiciones de hierro | | |
| Fundiciones grises | | |
| • Grado G1800 | 544 | 13 |
| • Grado G3000 | 544 | 13 |
| • Grado G4000 | 544 | 13 |
| Fundiciones dúctiles | | |
| • Grado 60-40-18 | 544 | 13 |
| • Grado 80-55-06 | 544 | 13 |
| • Grado 120-90-02 | 544 | 13 |
| Aleaciones de aluminio | | |
| Aleación 1100 | 904 | 21,6 |
| Aleación 2024 | 875 | 20,9 |
| Aleación 6061 | 896 | 21,4 |

Tabla B.8
*(Continuación)*

| Material | Calor específico | |
|---|---|---|
| | J/kg-K | $10^{2}$ Btu/lb$_m$°F |
| Aleación 7075 | 960′’ | 23,0′′ |
| Aleación 356,0 | 963′′ | 23,0′′ |
| **Aleaciones de cobre** | | |
| C11000 (cobre electrolítico) | 385 | 9,2 |
| C17200 (cobre al berilio) | 420 | 10,0 |
| C26000 (latón de cartuchería) | 375 | 9,0 |
| C36000 (latón de fácil mecanizado) | 380 | 9,1 |
| C71500 (cobre-níquel 30 %) | 380 | 9,1 |
| C93200 (bronce de rodamientos) | 376 | 9,0 |
| **Aleaciones de magnesio** | | |
| Aleación AZ31B | 1024 | 24,5 |
| Aleación AZ91D | 1050 | 25,1 |
| **Aleaciones de titanio** | | |
| Pureza comercial (ASTM grado 1) | 528[e] | 12,6[e] |
| Aleación Ti-5AI-2,5Sn | 470[e] | 11,2[e] |
| Aleación TÍ-6AI-4V | 610[e] | 14,6[e] |
| **Metales preciosos** | | |
| Oro (pureza comercial) | 128 | 3,1 |
| Platino (pureza comercial) | 132′′ | 3,2′′ |
| Plata (comercialmente pura) | 235 | 5,6 |
| **Metales refractarios** | | |
| Molibdeno (pureza comercial) | 276 | 6,6 |
| Tántalo (pureza comercial) | 139 | 3,3 |
| Tungsteno (pureza comercial) | 138 | 3,3 |
| **Aleaciones no férricas** | | |
| Níquel 200 | 456 | 10,9 |
| Inconel 625 | 410 | 9,8 |
| Monel 400 | 427 | 10,2 |
| Aleación Haynes 25 | 377 | 9,0 |
| Invar | 500 | 12,0 |
| Super invar | 500 | 12,0 |
| Kovar | 460 | 11,0 |
| Plomo químico | 129 | 3,1 |
| Plomo al antimonio (6 %) | 135 | 3,2 |
| Estaño (pureza comercial) | 222 | 5,3 |
| Soldadura estaño-plomo (60Sn 40Pb) | 150 | 3,6 |
| Zinc (pureza comercial) | 395 | 9,4 |
| Zirconio 702 (grado reactor) | 285 | 6,8 |

Tabla B.8
*(Continuación)*

| Material | Calor específico | |
|---|---|---|
| | J/kg-K | $10^{2-}$ Btu/$lb_m$-°F |
| **GRAFITO, CERÁMICOS Y MATERIALES SEMICONDUCTORES** | | |
| Óxido de aluminio (alúmina) | | |
| • 99,9 % puro | 775 | 18,5 |
| • 96 % puro | 775 | 18,5 |
| • 90 % puro | 775 | 18,5 |
| Hormigón | 850-1150 | 20,3-27,5 |
| Diamante (natural) | 520 | 12,4 |
| Arscniuro de galio | 350 | 8,4 |
| Vidrio de borosilicato (Pyrex) | 850 | 20,3 |
| Vidrio de sosa-cal | 840 | 20.0 |
| Vitrocerámica (Pyroceram) | 975 | 23,3 |
| Grafito | | |
| • De extrusión | 830 | 19,8 |
| • Moldeado isostáticamente | 830 | 19,8 |
| Sílice fundida | 740 | 17,7 |
| Silicio | 700 | 16,7 |
| Carburo de silicio | | |
| • Compactado en caliente | 670 | 16.0 |
| • S interizado | 590 | 14,1 |
| Nitruro de silicio | | |
| • Compactado en caliente | 750 | 17,9 |
| • Enlazado por reacción (RBSN) | 870 | 20,7 |
| • Sinterizado (SSN) | 1100 | 26,3 |
| Zirconia, 3 %$Y_2O_3$ mol, sinterizado | 481 | 11,5 |
| **POLÍMEROS** | | |
| Epoxi | 1050 | 25 |
| Nylon 6,6 | 1670 | 40 |
| Fcnólico (resina fcnólica) | 1590 1760 | 38 42 |
| Tcrcftalato de Polibutilcno (PBT) | 1170-2300 | 28-55 |
| Policarbonato (PC) | 840 | 20 |
| Policstcr (tcrmocstablc) | 710-920 | 17-22 |
| Polietileno | | |
| • Baja densidad (LDPE) | 2300 | 55 |
| • Alta densidad (HDPE) | 1850 | 44,2 |
| Poli(tereftalato de etileno) (PET) | 1170 | 28 |
| Poli(metacrilato de metilo) (PMMA) | 1460 | 35 |
| Polipropileno (PP) | 1925 | 46 |
| Poliestireno (PS) | 1170 | 28 |
| Politetrafluoroetileno (PTFE) | 1050 | 25 |
| Poli(cloruro de vinilo) (PVC) | 1050-1460 | 25-35 |
| **FIBRAS** | | |
| Aramida (Kevlar 49) | 1300 | 31 |
| Vidrio-E | 810 | 19,3 |

Tabla B.8
*(Continuación)*

| Material | Calor específico J/kg-K | Calor específico $10^{2}$ Btu/$lb_m$ °F |
|---|---|---|
| MATERIALES COMPUESTOS | | |
| Madera | | |
| • Abeto Douglas (mezcla al 12 %) | 2900 | 69,3 |
| • Roble rojo (mezcla al 12 %) | 2900 | 69,3 |

"A temperaturas entre 50 y 100 °C
'·A 100 °C,
'A 50 °C,
[d]\ 0 °C,

Fuentes: *ASM Handbooks,* Volúmenes 1 y 2, *Engineered Materials Handbook,* Volúmenes 1, 2 y 4, *Metals Handbook: Properties and Selection: Nonferrous Aleación¿ and Pure Metals,* Vol. 2, 9ª edición, y *Advanced Materials & Processes,* Vol. 146. N° 4. ASM International. Materials Park. OH; *Modern Plastics Encyclopedia 1977-1978,* The McGraw-Hill Companies, New York, NY; y datos técnicos de fabricantes.

Tabla B.9
Valores de resistividad eléctrica a temperatura ambiente para diversos materiales de ingeniería

| Material | Resistividad eléctrica, Í2-m |
|---|---|
| METALES Y ALEACIONES<br>Aceros al carbono y de baja aleación | |
| Acero A36" | 1,60 x 10-' |
| Acero 1020 (recocido)[1'] | 1,60 x 10-' |
| Acero 1040 (recocido)" | 1,60 x 10-' |
| Acero 4140 (temple y revenido) | 2,20 x $10^{7}$ |
| Acero 4340 (temple y revenido) | 2,48 x $10^{7}$ |
| .Aceros inoxidables | |
| Acero inoxidable 304 (recocido) | 7,2 x 10-' |
| Acero inoxidable 316 (recocido) | 7,4 x $10^{7}$ |
| Acero inoxidable 405 (recocido) | 6,0 x 10 ' |
| Acero inoxidable 440A (recocido) | 6,0 x $10^{7}$ |
| Acero inoxidable 17-7PH (recocido) | 8,3 x 10 ' |
| Fundiciones de hierro | |
| Fundiciones grises | |
| • Grado G1800 | 15,0 x $10^{7}$ |
| • Grado G3000 | 9.5 x $10^{7}$ |
| • Grado G4000 | 8.5 x $10^{7}$ |
| Fundiciones dúctiles | |
| • Grado 60-40-18 | 5,5 x 10 ' |
| • Grado 80-55-06 | 6,2 x 10-' |
| • Grado 120-90-02 | 6,2 x 10-' |
| Aleaciones de aluminio | |
| Aleación 1100 (recocido) | 2,9 x $10^{8}$- |
| Aleación 2024 (recocido) | 3,4 x $10^{8}$ |
| Aleación 6061 (recocido) | 3,7 x $10^{8}$- |
| Aleación 7075 (tratamiento T6) | 5,22 x $10^{8}$- |
| Aleación 356,0 (tratamiento T6) | 4,42 x $10^{8}$- |

Tabla B.9
*(Continuación)*

| Material | Resistividad eléctrica, Q-m |
|---|---|
| **Aleaciones de cobre** | |
| Cl 1000 (cobre electrolítico, recocido) | 1,72 x $10^{8-}$ |
| C17200 (cobre al berilio) | 5,7 x 10^-1,15 x $10^{7}$ |
| C26000 (latón de cartuchería) | 6,2 x $10^{-*}$ |
| C36000 (latón de fácil mecanizado) | 6,6 x $10^{-*}$ |
| C7I500 (cobre-níquel 30%) | 37,5 x $10^{8}$ |
| C93200 (bronce de rodamientos) | 14,4 x $10^{-*}$ |
| **Aleaciones de magnesio** | |
| Aleación AZ31B | 9,2 x $I0^{8-}$ |
| Aleación AZ91D | 17,0 x $10^{8}$ |
| **Aleaciones de titanio** | |
| Pureza comercial (ASTM grado 1) | 4,2 x $10^{7}$-5,2$^{-}$ x $10^{7-}$ |
| Aleación Ti-5Al-2,5Sn | 15,7 x $10^{7}$ |
| Aleación TÍ-6A1-4V | 17,1 x $I0^{7-}$ |
| **Metales preciosos** | |
| Oro (pureza comercial) | 2,35 x $10^{8}$ |
| Platino (pureza comercial) | 10,60 x $10^{8-}$ |
| Plata (comercialmente pura) | 1,47 x $10^{8-}$ |
| **Metales refractarios** | |
| Molibdeno (pureza comercial) | 5,2 x $10^{8}$ |
| Tántalo (pureza comercial) | 13,5 x $10^{8}$ |
| Tungsteno (pureza comercial) | 5,3 x $10^{8}$ |
| **Aleaciones no férricas** | |
| Níquel 200 | 0,95 x $10^{7}$ |
| Inconel 625 | 12,90 x $10^{7-}$ |
| Monel 400 | 5,47 x $10^{7-}$ |
| Aleación Haynes 25 | 8,9 x $10^{7-}$ |
| Invar | 8,2 x $10^{7-}$ |
| Súper invar | 8,0 x $10^{7-}$ |
| Kovar | 4,9 x $10^{7-}$ |
| Plomo químico | 2,06 x $10^{7-}$ |
| Plomo al antimonio (6 %) | 2,53 x $10^{7-}$ |
| Estaño (pureza comercial) | 1,11 x $10^{7-}$ |
| Soldadura estaño-plomo (60Sn-40Pb) | 1,50 x $10^{7-}$ |
| Zinc (pureza comercial) | 62,0 x $10^{7}$ |
| Zirconio 702 (grado reactor) | 3,97 x $10^{7}$ |
| **GRAFITO, CERÁMICOS Y MATERIALES SEMICONDUCTORES** | |
| Óxido de aluminio (alúmina) | |
| • 99,9 % puro | $clO^{1}$’ |
| • 96 % puro | $<10^{12}$ |
| • 90 % puro | $<10^{12}$ |

Tabla B.9
*(Continuación)*

| Material | Resistividad eléctrica, Í2 m |
|---|---|
| Hormigón (seco) | $10^9$ |
| Diamante | |
| • Natural | 10-$10^{14}$ |
| • Sintético | 1,5 x $10^{2}$ |
| Arseniuro de galio (intrínseco) | $10^6$ |
| Vidrio de borosilicato (Pyrex) | ~$10^{13}$ |
| Vidrio de sosa-cal | 10″>-10" |
| Vitrocerámica (Pyroceram) | 2 x $10^{4,}$ |
| Grafito | |
| • De extrusión (en la dirección de grano) | x 7 $10^{-*-}$x 20 $10^{-6}$ |
| • Moldeado isostáticamente | x 10 10^-x 18 $10^{-*}$ |
| Sílice tundida | <$10^{ls}$ |
| Silicio (intrínseco) | 2500 |
| Carburo de silicio | |
| • Compactado en caliente | 1,0-10’ |
| • Sintcrizado | 1,0-10’ |
| Nitruro de silicio | |
| • Compactado en caliente | <$10^{12}$ |
| • Enlazado por reacción (RBSN) | <$10^{12}$ |
| • Sintcrizado (SSN) | <$10^{12}$ |
| Zirconia, 3 %$Y_2$Oj mol, sinterizado | $10^{'°}$ |
| POLÍMEROS | |
| Elastómeros | |
| • Acrilonitrilo-butadieno (nitrilo) | 3,5 x $10^{a}$ |
| • Butadicno-estircno (SBR) | 6 x 10″ |
| • Silicona | $10^{1\}}$ |
| Epoxi | 1010-’″$^{ls}$ |
| Nylon 6,6 | $10^{12}$-$10^{'s}$ |
| Fcnólico (resina fenólica) | lo’-io$^{10}$ |
| Tereftalato de Polibutileno (PBT) | 4 x $10^{14}$ |
| Policarbonato (PC) | 2 x $10^{4,}$ |
| Policster (termocstablc) | $10^{1\}}$ |
| Polictcrctcr-cctona (PEEK) | 6 x I$0^{14}$ |
| Polictilcno | |
| • Baja densidad (LDPE) | $10^{l5}$-5 x $10^{16}$ |
| • Alta densidad (HDPE) | $10^{l5}$-5 x $10^{16}$ |
| • Ultra-alto peso molecular (UHMWPE) | <5 x $10^{14}$ |
| Poli(tereftalato de etileno) (PET) | $10^{12}$ |
| Poli(metacrilato de metilo) (PMMA) | <$10^{12}$ |
| Polipropileno (PP) | <$10^{14}$ |
| Poliestireno (PS) | <$10^{14}$ |
| Politetrafluoroetileno (P I FE) | $10^{17}$ |
| Poli(cloruro de vinilo) (PVC) | <$10^{14}$ |

Tabla B.9
*(Continuación)*

| Material | Resistividad eléctrica, íi-m |
|---|---|
| **FIBRAS** | |
| Carbono | |
| • Módulo estándar (a partir de PAN) | 17 x 10 $^{6}$ |
| • Módulo intermedio (a partir de PAN) | 15 x 10 $^{6}$ |
| • Alto módulo (a partir de PAN) | 9,5 x 10-** |
| • Módulo ultra alto (a partir de brea) | 1,35 x 10^-5 x I0 $^{6}$ |
| Vidrio-E | 4xl0$^{14}$ |
| **MATERIALES COMPUESTOS** | |
| Madera | |
| • Abeto Douglas (secado al homo) | |
| Paralelo al grano | 10$^{l4}$-10$^{16}$ |
| Perpendicular al grano | 10$^{14}$—10$^{16}$ |
| • Roble rojo (mezcla al 12 %) (secado al horno) | |
| Paralelo al grano | 10$^{l4}$-10$^{16}$ |
| Perpendicular al grano | 10$^{l4}$-10$^{16}$ |

,'A 0º C,

Fuentes: *ASM Handbooks,* Volúmenes 1 y 2, *Engineered Materials Handbook,* Volúmenes 1, 2 y 4, *Metals Handbook: Properties and Selection: Nonferrous Aleacións and Pure Metals,* Vol. 2, 9ª edición, y *Advanced Materials* c£ Processes, Vol. 146, N° 4, ASM International, Materials Park, OH; *Modern Plastics Encyclopedia ¡977-1978,* The McGraw-Hill Companies, New York, NY; y datos técnicos de fabricantes.

Tabla B.10 Composiciones de las aleaciones metálicas referidas en las Tablas B,1 a B,9

| Aleación (Denominación UNS) | Composición (% en peso) |
|---|---|
| **ACEROS AL CARBONO Y DE BAJA ALEACIÓN** | |
| A36 (ASTM A36) | 98,0 Fe (min), 0,29 C, 1,0 Mn, 0,28 Si |
| 1020 (Gl0200) | 99,1 Fe (min), 0,20 C, 0,45 Mn |
| 1040 (G 10400) | 98,6 Fe (min), 0,40 C, 0,75 Mn |
| 4140 (G41400) | 96,8 Fe (min), 0,40 C, 0,90 Cr, 0,20 Mo, 0,9 Mn |
| 4340 (G43400) | 95,2 Fe (min), 0,40 C, 1,8 Ni, 0,80 Cr, 0,25 Mo, 0,7 Mn |
| **ACEROS INOXIDABLES** | |
| 304 (S30400) | 66,4 Fe (min), 0,08 C, 19,0 Cr, 9,25 Ni, 2,0 Mn |
| 316(S31600) | 61,9 Fe (min), 0,08 C, 17,0 Cr, 12,0 Ni, 2,5 Mo, 2,0 Mn |
| 405(S40500) | 83,1 Fe (min), 0,08 C, 13,0 Cr, 0,20 Al, 1,0 Mn |
| 440A (S44002) | 78,4 Fe (min), 0,70 C, 17,0 Cr, 0,75 Mo, 1,0 Mn |
| 17-7PH (SI7700) | 70,6 Fe (min), 0,09 C, 17,0 Cr, 7,1 Ni, 1,1 Al, 1,0 Mn |
| **FUNDICIONES DE HIERRO** | |
| Grado G1800 (F 10004) | Fe (bal), 3,4-3,7 C, 2,8-2,3 Si, 0,65 Mn, 0,15 P, 0,15 S |
| Grado G3000 (F 10006) | Fe (bal), 3,1-3,4 C, 2,3-1,9 Si, 0,75 Mn, 0,10 P, 0,15 S |
| Grado G4000 (F 10008) | Fe (bal), 3,0-3,3 C, 2,1-1,8 Si, 0,85 Mn, 0,07 P, 0,15 S |
| Grado 60-40-18(F32800) | Fe (bal), 3,4 4,0 C, 2,0-2,8 Si, 0-1,0 Ni, 0,05 Mg |
| Grado 80-55-06 (F33800) | Fe (bal), 3,3-3,8 C, 2,0-3,0 Si, 0-1,0 Ni, 0,05 Mg |
| Grado 120-90-02 (F36200) | Fe (bal), 3,4-3,8 C, 2,0-2,8 Si, 0-2,5 Ni, 0-1,0 Mo, 0,05 Mg |

Tabla B.10 *(Continuación)*

| Aleación (Denominación UNS) | Composición (% en peso) |
|---|---|
| **ALEACIONES DE ALUMINIO** | |
| 1100 (A91I00) | 99,00 Al (min), 0,20 Cu (máx) |
| 2024 (A92024) | 90,75 Al (mín), 4,4 Cu, 0,6 Mn, 1,5 Mg |
| 6061 (A96061) | 95,85 Al (mín), 1,0 Mg, 0,6 Si, 0,30 Cu, 0,20 Cr |
| 7075 (A97075) | 87,2 Al (mín), 5,6 Zn, 2,5 Mg, 1,6 Cu, 0,23 Cr |
| 356,0 (A03560) | 90,1 Al (mín), 7,0 Si, 0,3 Mg |
| **ALEACIONES DE COBRE** | |
| (C11000) | 99,90 Cu (mín), 0,04 O (máx) |
| (C17200) | 96,7 Cu (mín), 1,9 Be, 0,20 Co |
| (C26000) | Zn (bal), 70 Cu, 0,07 Pb, 0,05 Fe (máx) |
| (C36000) | 60,0 Cu (mín), 35,5 Zn, 3,0 Pb |
| (C71500) | 63,75 Cu (mín), 30,0 Ni |
| (C93200) | 81,0 Cu (mín), 7,0 Sn, 7,0 Pb, 3,0 Zn |
| **ALEACIONES DE MAGNESIO** | |
| AZ31B (MI 1311) | 94,4 Mg (mín), 3,0 Al, 0,20 Mn (mín), 1.0 Zn, 0,1 Si (máx) |
| AZ91D (MI 1916) | 89,0 Mg (mín). 9,0 Al, 0,13 Mn (mín), 0.7 Zn, 0,1 Si (máx) |
| **ALEACIONES DE TITANIO** | |
| Comercial, grado 1 (R50250) | 99,5 Ti (mín) |
| Ti-5Al-2,5Sn (R54520) | 90,2 Ti (mín), 5,0 Al, 2,5 Sn |
| TÍ-6A1-4V (R56400) | 87,7 Ti (mín), 6,0 Al, 4,0 V |
| **ALEACIONES DIVERSAS** | |
| Níquel 200 | 99,0 Ni (mín) |
| Inconel 625 | 58,0 Ni (mín), 21,5 Cr, 9.0 Mo, 5.0 Fe, 3,65 Nb + Ta, 1,0 Co |
| Monel 400 | 63,0 Ni (min), 31.0 Cu, 2,5 Fe, 0,2 Mn. 0,3 C, 0,5 Si |
| Aleación Haynes 25 | 49,4 Co (min), 20 Cr, 15 W, 10 Ni, 3 Fe (máx), 0.10 C, 1,5 Mn |
| Invar (K9360I) | 64 Fe, 36 Ni |
| Super invar | 63 Fe, 32 Ni, 5 Co |
| Kovar | 54 Fe, 29 Ni, 17 Co |
| Plomo químico (L51120) | 99,90 Pb (min) |
| Plomo al antimonio. 6 % (L53105) | 94 Pb, 6 Sb |
| Estaño (pureza comercial) (ASTM B339A) | 98,85 Pb (mín) |
| Soldadura estaño-plomo (60Sn-40Pb) (ASTM B32 Grado 60) | 60 Sn, 40 Pb |
| Zinc (pureza comercial) (Z21210) | 99,9 Zn (mín), 0.10 Pb (máx) |
| Zirconio 702 (grado reactor) | 99,2 Zr + Hf (mín), 4.5 Hf (máx), 0,2 Fe + Cr |

**Fuentes:** *ASM Handbooks,* Volúmenes 1 y 2, ASM International, Materials Park, OH.

# Apéndice C Costes y costes relativos de materiales de ingeniería seleccionados

Este apéndice contiene información de precios para el conjunto de materiales citados en el Apéndice B. La recopilación de datos de costes válidos para materiales es una tarea extremadamente difícil, lo que explica la escasez de información sobre precios de materiales en la literatura. Una razón para esto es que hay tres niveles de precios: los de fabricación, los de distribución y los de minoristas. En la mayoría de los casos se pueden citar los precios de distribución. Para algunos materiales (p. cj., cerámicos especializados, como carburo de silicio y nitruro de silicio) es necesario utilizar los precios de fabricación. Además, puede haber una variación significativa en el coste de un material específico, y hay varias razones para ello. En primer lugar, cada proveedor tiene su propio esquema de precios. Por otra parte, el coste depende de la cantidad del material adquirido y, además, de cómo fue procesado o tratado. Se ha procurado la recopilación de datos para pedidos relativamente grandes, es decir, para cantidades del orden de 900 kg (2000 $lb_{in}$) de materiales que normalmente se venden en lotes y a granel, así como también para formas/tratamientos comunes. Cuando ha sido posible, se han obtenido cotizaciones de precios de al menos tres distribuidores/fabricantes.

Esta información de precios corresponde a enero de 2007. Los datos de coste están en dólares estadounidenses por kilogramo: además, estos datos se expresan tanto como rangos de precios y también como valores únicos. La ausencia de un rango de precios (es decir, cuando sólo se cita un valor de precio único) significa o bien que la variación es pequeña o bien que, sobre la base de losdatos disponibles, no es posible identificar una gama de precios. Por otra parte, en la medida en que los precios de los materiales varían con el tiempo, se ha decidido utilizar un índice de costes relativo; este índice representa el coste por unidad de masa (o promedio de costes por unidad de masa) de un material dividido por el coste promedio por unidad de masa de un material común en ingeniería: el acero al carbono A36. Aunque el precio de una materia específica varíe con el tiempo, la relación de precio entre ese material y otro probablemente cambiará más lentamente.

| Material/condición | Coste (SUS/kg) | Coste relativo |
|---|---|---|
| **ACERO AL CARBONO Y DE BAJA ALEACIÓN** | | |
| Acero A36 | | |
| • Plancha, laminado en caliente | 0,90-1,50 | 1,00 |
| • Perfil, laminado en caliente | 1,00-1,65 | LO |
| Acero 1020 | | |
| • Plancha, laminado en caliente | 0.90-1,65 | 1,0 |
| • Plancha, laminado en frío | 0.85-1,40 | 0,9 |
| Acero 1040 | | |
| • Plancha, laminado en caliente | 0,90-0,95 | 0,7 |
| • Plancha, laminado en frío | 2,20 | 1,7 |
| Acero 4140 | | |
| • Barra, normalizado | 1,50 2,60 | 1,6 |
| • Grado H (redondo), normalizado | 5,00 | 3,9 |
| Acero 4340 | | |
| • Barra, recocido | 2,55 | 2,0 |
| • Barra, normalizado | 3,60 | 2,8 |

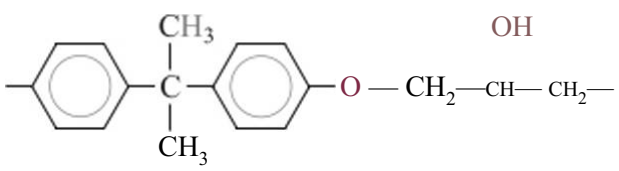
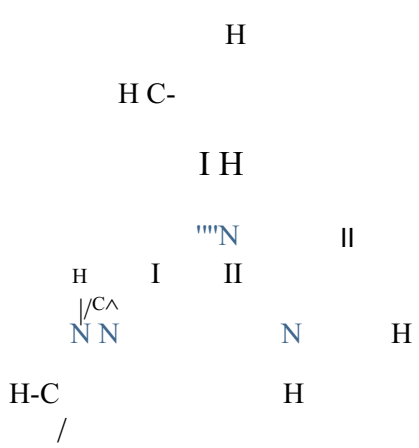
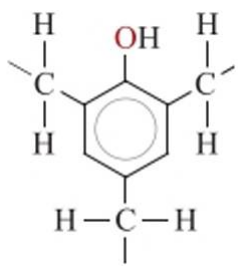
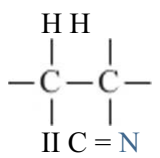
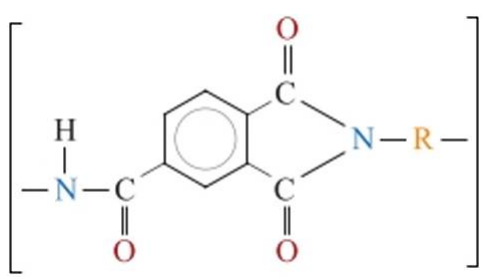
| Material/condición | Coste ($US/kg) | Coste relativo |
|---|---|---|
| **ACEROS INOXIDABLES** | | |
| Acero inoxidable 304 | 6,20-9,20 | 6,0 |
| Acero inoxidable 316 | 6,20-11,70 | 7,3 |
| Acero inoxidable I7-7PH | 9,20 | 7,1 |
| **FUNDICIONES DE HIERRO** | | |
| Fundiciones grises (todos los grados) | 1,75-2,40 | 1,7 |
| Fundiciones dúctiles (todos los grados) | 2,00-3,20 | 2,0 |
| **ALEACIONES DE ALUMINIO** | | |
| Aluminio (no aleado) | 2,65-2,75 | 2,1 |
| Aleación 1100 | | |
| • Lámina, recocido | 5,30-5,50 | 4,2 |
| Aleación 2024 | | |
| • Lámina, T3 | 12,50-19,50 | 12,9 |
| • Barra, T351 | 11,00-21,00 | 13,4 |
| Aleación 5052 | | |
| • Lámina, H32 | 4,85-5,10 | 3,9 |
| Aleación 6061 | | |
| • Lámina, T6 | 6,60 -8,50 | 5,7 |
| • Barra, T651 | 5,10-7,50 | 5,0 |
| Aleación 7075 | | |
| • Lámina, T6 | 11,30-14,70 | 10,0 |
| Aleación 356,0 | | |
| • Bruto de colada, gran producción | 2,70-3,35 | 2,4 |
| • Bruto de colada, producción limitada | 17,50 | 13,6 |
| • T6, producción limitada | 18,90 | 14,7 |
| **ALEACIONES DE COBRE** | | |
| Cobre (no aleado) | 5,60 7,00 | 4,8 |
| Aleación C11000 (cobre electrolítico), lámina | 7,60 11,60 | 7,4 |
| Aleación C17200 (cobre al berilio), lámina | 9,00 36,00 | 17,5 |
| Aleación C26000 (latón de cartuchería), lámina | 7,10-12,80 | 7,5 |
| Aleación C36000 (latón de fácil mecanizado) lámina, redondo | 7,20-10,90 | 7,0 |
| Aleación C71500 (cobre-níquel 30%), lámina | 27,00 | 21,0 |
| Aleación C93200 (bronce de rodamientos) | | |
| • Barra | 9,70 | 7,5 |
| • Bruto de colada, producción limitada | 23,00 | 17,9 |
| **ALEACIONES DE MAGNESIO** | | |
| Magnesio (no aleado) | 3,00-3,30 | 2,4 |
| Aleación AZ31B | | |
| • Lámina (laminación) | 17,60-46,00 | 23,4 |
| • De extrusión | 9,90-14,30 | 9,4 |
| Aleación AZ91D (bruto de colada) | 3,40 | 2,6 |
| **ALEACIONES DE TITANIO** | | |
| Comercialmente puro | | |
| • Grado 1 ASTM, recocido | 100,00-120,00 | 85,6 |
| • Grado 2 ASTM, recocido | 90,00-160,00 | 95,9 |

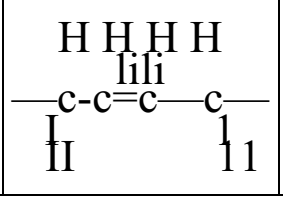
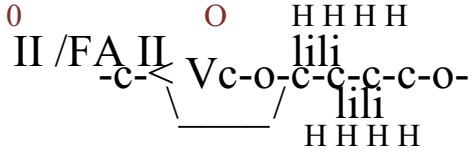
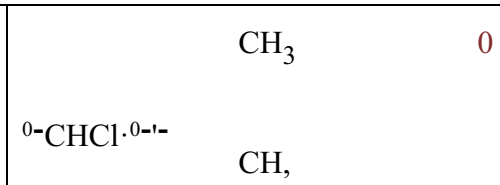
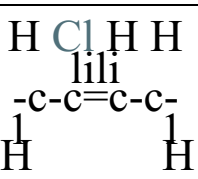
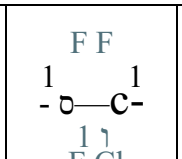
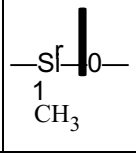
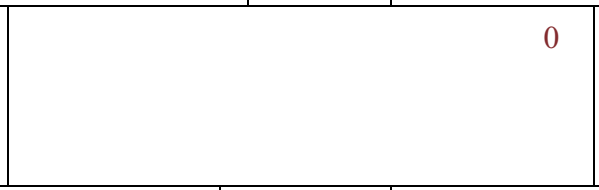
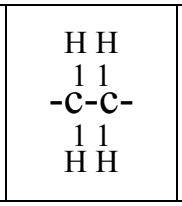
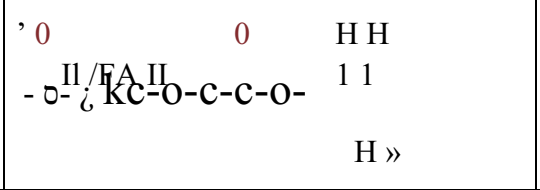
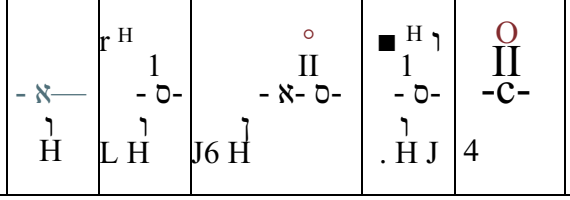
| **Matcrial/condición** | Coste (SUS/kg) | **Coste relativo** |
|---|---|---|
| Aleación Ti-5Al-2,5Sn | 110,00-120,00 | 89,3 |
| Aleación TÍ-6A1-4V | 66,00-154,00 | 94,2 |
| **METALES PRECIOSOS** | | |
| Oro, lingotes | 18 600-20 900 | 15 300 |
| Platino, lingotes | 32 100-40 000 | 28 400 |
| Plata, lingotes | 350-450 | 313 |
| **METALES REFRACTARIOS** | | |
| Molibdeno, pureza comercial | 180-300 | 161 |
| Tántalo, pureza comercial | 400-420 | 318 |
| Tungsteno, pureza comercial | 225 | 175 |
| **ALEACIONES NO FÉRRICAS** | | |
| Níquel, pureza comercial | 25,00-34,50 | 23,7 |
| Níquel 200 | 35,00-74,00 | 46,8 |
| Inconel 625 | 59,00-88,00 | 55,5 |
| Monel 400 | 15,00-33,00 | 16,8 |
| Aleación Haynes 25 | 143,00-165,00 | 120 |
| Invar | 44,00-54,00 | 37,2 |
| Supcr invar | 44,00 | 34,2 |
| Kovar | 50,00 66,00 | 44,3 |
| Plomo químico | | |
| • Lingote | 1,50-2,00 | 1,4 |
| • Plancha | 2,15-4,40 | 2,5 |
| Plomo al antimonio (6%) | | |
| • Lingote | 2,30-3,90 | 2,4 |
| • Plancha | 3,10-6,10 | 3,4 |
| Estaño (pureza comercial) | 9,75-10,75 | 8,0 |
| Soldadura (60Sn40-Pb), barra | 8,10-16,50 | 9,4 |
| Zinc, pureza comercial, lingote o ánodo | 2,00-4,65 | 2,8 |
| Zirconio 702, grado reactor, plancha | 46,00-88,00 | 52,2 |
| **GRAFITO, CERÁMICOS Y MATERIALES SEMICONDUCTORES** | | |
| Óxido de aluminio (alúmina) | | |
| • De calcinación, 99,8% pureza. tamaño de partícula entre 0,5 y 5 ym | 1,85-2,80 | 1,8 |
| • Bolas de alúmina, 99% pureza, 1/4 in.. diám. | 39,00-52,00 | 35,1 |
| • Bolas de alúmina, 96% pureza, 1/4 in. diám. | 33,00 | 25,6 |
| • Bolas de alúmina, 90% pureza, 1/4 in. diám. | 16,00 | 12,4 |
| Hormigón, mezclado | 0,05 | 0,04 |
| *Diamante* | | |
| • Sintético, 30-40 mesh, grado industrial | 7700 | 6000 |
| • Natural, en polvo, 45 ym, abrasivo de pulido | 2300 | **1800** |
| • Natural, industrial, 1/3 quilate | 50 000-85 000 | 52 400 |
| Arseniuro de galio | | |
| • Grado mecánico, obleas de 75 ym diám., ~ 625 ym espesor | 3900 | 3000 |
| • Primer grado, obleas de 75 ym diám., ~ 625 ym espesor | 6500 | 5000 |
| Vidrio, borosilicato (Pyrex), plancha | 9,20-11,30 | 7,9 |

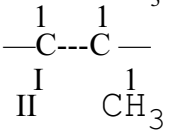
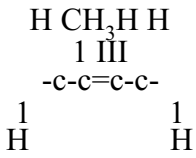
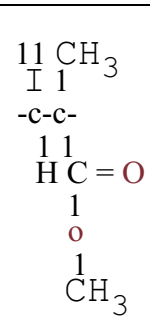
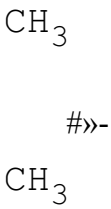
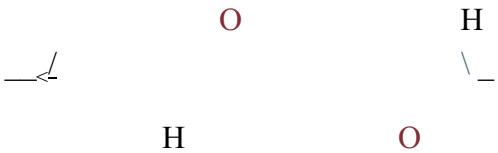
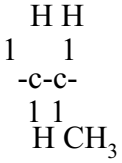
| Material/condición | Coste ($US/kg) | Coste relativo |
|---|---|---|
| Vidrio, sosa-cal, plancha | 0,56-1,35 | 0,7 |
| Vitrocerámica (Pyroceram), plancha | 12,65-16,55 | 11,3 |
| Grafito | | |
| • En polvo, sintético, 99+% pureza. tamaño de partícula ~ 10 pm | 1,80-7,00 | 3,1 |
| • En polvo, sintético, 99+% pureza, alta pureza, tamaño de partícula ~ 20 pm | 50,00-125,00 | 65,3 |
| Sílice fundida, plancha | 1200 1700 | 1100 |
| Silicio | | |
| • Grado de ensayo, sin dopar, obleas de 100 mm diám, ~ 425 pm espesor | 5100-9000 | 5500 |
| • Primer grado, sin dopar, obleas de 100 mm diám. 425 *′ pm espesor | 8000-14,000 | 8800 |
| Carburo de silicio | | |
| • Bolas de fase a, 1/4 in. diám, sintetizadas | 250,00 | 194 |
| Nitruro de silicio | | |
| • En polvo, tamaño submicra de partícula | 100-200 | 100 |
| • Bolas, pulido final, 0,25-0,5 in. diám., HIP | 1000-4000 | 1600 |
| Zirconia (5% mol Y2O3), bolas de 15 mm diám. | 50-200 | 97,1 |
| **POLÍMEROS** | | |
| Elastòmero de acrilonitrilo-butadieno (nitrilo) | | |
| • En bruto y sin procesado | 4.00 | 3,1 |
| • Lámina de extrusión (1/4-1/8 in. de espesor) | 8,25 | 6,4 |
| • Lámina de calandrado (1/4-1/8 in. de espesor) | 5,25-7,40 | 4,9 |
| Elastòmero de butadicno-cstircno (SBR) | | |
| • En bruto y sin procesado | 1,70 | 1,3 |
| • Lámina de extrusión (1/4-1/8 in. de espesor) | 5,05 | 3,9 |
| • Lámina de calandrado (1/4-1/8 in. de espesor) | 3,25-3,75 | 2,7 |
| Elastòmero de sil icona | | |
| • En bruto y sin procesado | 9,90 14,00 | 9,5 |
| • Lámina de extrusión ( 1/4-1/8 in. de espesor) | 28.00-29,50 | 22,4 |
| • Lámina de calandrado (1/4-1/8 in. de espesor) | 7,75-12,00 | 7,7 |
| Epoxi (resina epoxi), en bruto | 2,20-2,80 | 1,9 |
| Nylon 6,6 | | |
| • En bruto | 3,20-4.00 | 2,8 |
| • Lámina | 12,80 | 9,9 |
| Resina fcnólica, en bruto | 1,65-1,90 | 1,4 |
| Tcrcftalato de polibutilcno (PBT) | | |
| • En bruto | 4,00-7,00 | 4,3 |
| • Lámina | 40.00-100,00 | 54,3 |
| Policarbonato (PC) | | |
| • En bruto | 3,00-4.70 | 2,9 |
| • Lámina | 10,50 | 8,2 |
| Poliéster (termoestable), en bruto | 3,10-4,30 | 2,7 |
| Poliétereter-cetona (PEEK), en bruto | 90,00-105,00 | 76,0 |

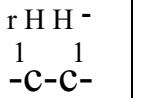
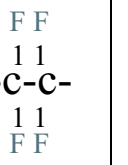
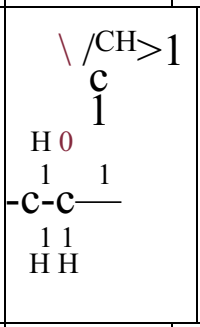
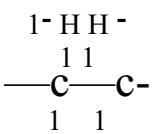
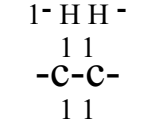
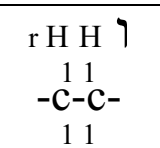
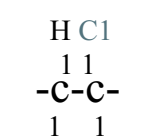
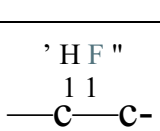
| Material/condición | Coste (SUS/kg) | Coste relativo |
|---|---|---|
| Polietileno | | |
| • Baja densidad (LDPE), en bruto | 1,60-1,85 | 1,3 |
| • Alta densidad (HDPE), en bruto | 1,20-1,75 | 1,2 |
| • Ultra-alto peso molecular (UHMWPE), en bruto | 2,20-3,00 | 2,1 |
| Poli(tereftalato de ctilcno) (PET) | | |
| • En bruto | 1,50-1,75 | 1,3 |
| • Lámina | 3,30-5,40 | 3,4 |
| Poli(metacrilato de metilo) (PMMA) | | 3,1 |
| • En bruto | 2,60-5,40 | 3,1 |
| • Lámina de extrusión (1/4 in. de espesor) | 4,65-6,05 | 4,1 |
| Polipropileno (PP), en bruto | 1,05-1,70 | 1,2 |
| Policstircno (PS), en bruto | 1,55-1,95 | 1,4 |
| Politctrafluoroctilcno (PTFE) | | |
| • En bruto | 14,80-16,90 | 11,9 |
| • Barra | 21,00 | 16,3 |
| Poli(cloruro de vinilo) (PVC), en bruto | 1,10-1,85 | 1,2 |
| **FIBRAS** | | |
| Aramida (Kevlar 49), continua | 35,00-100,00 | 38,8 |
| Carbono (a partir de PAN), continua | | |
| • Módulo estándar | 40,00-80,00 | 48,1 |
| • Módulo intermedio | 60,00-130,00 | 69,1 |
| • Alto módulo | 220,00-275,00 | 193 |
| • Ultra alto módulo | 1750-2650 | 1700 |
| Vidrio E, continua | 1,55-2,65 | 1,6 |
| **MATERIALES COMPUESTOS** | | |
| Prepreg de cpoxy con fibra continua de Aramida (Kevlar 49) | 75,00-100,00 | 66,8 |
| Prepreg de cpoxy con fibra continua de carbono | | |
| • Módulo estándar | 49,00 66,00 | 43,1 |
| • Módulo intermedio | 75,00-240,00 | 123 |
| • Alto módulo | 120,00-725,00 | 330 |
| Prepreg de epoxy con fibra continua de vidrio E | 24,00-50.00 | 28,3 |
| Madera | | |
| • Abeto Douglas | 0,61-0,97 | 0,6 |
| • Pino Ponderosa | 1,15-1,50 | 1,0 |
| • Roble rojo | 3,35-3,75 | 2,8 |

# Apéndice D Estructuras de unidades repetitivas en polímeros comunes

| Nombre químico | Estructura de unidad repetitiva |
|---|---|
| Epoxy (éter diglicidílico del bisfenol-A. DGEBA) |  |
| Melamina formaldchído (melamina) |  |
| Fenol-folmaldehído (resina fcnólica) |  |
| Poliacrilonitrilo (PAN) |  |
| Poliamida-imida (PAI) |  |

| Nombre químico | Estructura de unidad repetitiva |
|---|---|
| Polibutadieno |  |
| Tereftalato de polibutileno (PBT) |  |
| Policarbonato (PC) |  |
| Policloropreno |  |
| Policlorotrifluoretileno |  |
| Poli(dimetilsiloxano) (silicona) |  |
| Poliétereter-cetona (PEEK) |  |
| Polietilene) (PE) |  |
| Pol¡(tereftalato de ctileno) (PET) |  |
| Poli (adipamida de hexametileno) (nylon 6,6) |  |

| Nombre químico | Estructura de unidad repetitiva |
|---|---|
| Poliimida | |
| Polisobutileno |  |
| cZs-Poi i isoprene (elastòmero natural) |  |
| Poli(metacrilato de metilo) (PMMA) |  |
| Polióxido de fenileno (PPO) |  |
| Polisulfuro de fenileno (PPS) |  |
| Poli(parafenileno tcrcftalamida) (aramida) |  |
| Polipropileno (PP) |  |

| Nombre químico | Estructura de unidad repetitiva |
|---|---|
| Poliestireno (PS) |  |
| Politetrafluoroetileno (PTFE) |  |
| Acetato de polivinilo (PVAc) |  |
| Alcohol de polivinilo (PVA) |  |
| Poli(cloruro de vinilo) (PVC) |  |
| Polifluoruro de vinilo (PVF) |  |
| Policloruro de vinilideno (PVDC) |  |
| Polifluoruro de vinilideno (PVDF) |  |

# Apéndice E Temperaturas de transición vitrea y de fusión para polímeros comunes

| Polímero | Temperatura de transición vitrea \|°C (°F)\| | Temperatura de fusión [°C (°F)\| |
|---|---|---|
| Aramida | 375 (705) | -640 (-1185) |
| Poliimida (termoplàstico) | 280-330 (535-625) | *a* |
| Poliamida-imida (PAI) | 277-289 (530-550) | *a* |
| Policarbonato (PC) | 150(300) | 265 (510) |
| Poliétereter-cetona (PEEK) | 143 (290) | 334 (635) |
| Poliacrilonitrilo (PAN) | 104 (220) | 317 (600) |
| Policstircno (PS) | | |
| • Atáctico | 100 (212) | *a* |
| • I sotáctico | 100(212) | 240 (465) |
| Tereftalato de polibutileno (PBT) | — | 220-267 (428-513) |
| Poli(cloruro de vinilo) (PVC) | 87 (190) | 212(415) |
| Poli(sulfuro de fenileno) (PPS) | 85 (185) | 285(545) |
| Poli(tercftalato de ctilcno) (PET) | 69 (155) | 265 (510) |
| Nylon 6,6 | 57 (135) | 265(510) |
| Pol¡(metacrilato de metilo) | | |
| • Sindiotáctico | 3(35) | 105(220) |
| • Atáctico | 3(35) | 45(115) |
| Polipropileno (PP) | | |
| • Sindiotáctico | -10(15) | 175 (347) |
| • Atáctico | -18(0) | 175(347) |
| Poli(cloruro de vinilideno) (PVDC) | | |
| • Atáctico | -18(0) | 175 (347) |
| Poli(fluoruro de vinilo) | -20(^5) | 200 (390) |
| Poli(fluoruro de vinilideno) | -35 (-30) | — |
| Policloropreno (goma de cloropreno o neoprene) | -50 (-60) | 80 (175) |
| Pol isobuti leno | -70 (-95) | 128 (260) |
| c/s-Poliisopreno | -73(-100) | 28 (80) |
| Polibutadicno | | |
| • Sindiotáctico | -90 (-130) | 154 (310) |
| • Atáctico | -90 (-130) | 120 (250) |
| Polietilene de alta densidad (HDPE) | -90(-130) | 137 (279) |
| Politetrafluoroetileno (PTFE) | -97 (-140) | 327 (620) |
| Polietilene de baja densidad (LDPE) | -110 (-165) | 115 (240) |
| Poli(dimctilsiloxano) (silicona) | -123 (-190) | - 54 (-65) |

"Estos polímeros existen normalmente en un estado 95% no eristalino.

# Glosario

A

abrasivo. Material duro y resistente al desgaste (generalmente cerámico) que se utiliza para mecanizar, triturar o cortar otros materiales.

absorción. Fenómeno óptico por el cual la energía de un fotón de luz se asimila dentro de una sustancia, normalmente por polarización electrónica o por excitación de electrones.

acero. Aleación férrea (o basada en hierro) que contiene concentraciones aprcciablcs de elementos de aleación (distintos de C y cantidades residuales de Mn. Si, S, y P). Estos elementos de aleación normalmente se añaden para mejorar las propiedades mecánicas y la resistencia a la corrosión.

acero al carbono. Aleación férrea en la que el carbono es el primer elemento de aleación.

acero inoxidable. Aleación férrica muy resistente a la corrosión en diversidad de entornos. El elemento de aleación predominante es el cromo, que debe estar presente en una concentración de al menos un 11% en peso; también pueden contener otros elementos de aleación, como níquel y molibdeno.

aceros de alta resistencia y baja aleación (HSI.A). Aceros relativamente resistentes con bajos contenidos en carbono y menos que aproximadamente un 10% en peso del total de los elementos de aleación.

adhesivo. Sustancia que une las superficies adyacentes de otros dos materiales (denominados adherentes).

aislante (eléctrico). Material no metálico que tiene una banda de valencia completa a 0 K y una banda de energía prohibida relativamente amplia. En consecuencia, la conductividad eléctrica a temperatura ambiente es muy baja, menor de aproximadamente $10^{-'''}$ $(H \cdot m)^{-'}$.

aleación. Sustancia metálica que se compone de dos o más elementos,

aleación férrea. Aleación metálica en la que el hierro es el primer constituyente.

aleación hcchurada. Aleación de metal relativamente dúctil y adecuada para trabajo en caliente o para trabajo en frío durante la fabricación de componentes.

aleación hipereutectoide. Para un sistema con un eutectoide. aleación para la cual la concentración de soluto es mayor que la composición del eutectoide.

aleación hipoeutectoide. Para un sistema con un eutectoide, aleación para la cual la concentración de soluto es menor que la composición del eutectoide.

aleación no férrea. Aleación metálica en que el hierro no es el principal constituyente.

alotropía. Posibilidad de la existencia de dos o más estructuras cristalinas diferentes para una sustancia (por lo general un sólido elemental).

alto polímero. Material polimerico sólido con un peso molecular mayor que 10000 g'mol, aproximadamente.

amorío. Que tiene una estructura no cristalina.

anión. Ion cargado negativamente.

anisotrópico. Que presenta diferentes valores de una propiedad en direcciones cristalográficas distintas.

ánodo. En una celda electroquímica o par galvánico, electrodo que experimenta la oxidación, o que cede electrones.

ánodo de sacrificio. Metal activo o aleación que se corroe prefcrcncialmcntc protegiendo a otro metal o aleación al cual está conectado eléctricamente.

antiferromagnetismo. Fenómeno observado en algunos materiales (por ejemplo. MnO) por el cual se produce la cancelación completa del momento magnético como resultado del acoplamiento antiparalelo de átomos o iones adyacentes. F.I sólido macroscópico no posee ningún momento magnético neto.

atáctico. Tipo de configuración de cadena de polímero (cstcrcoisómero) en la que los grupos laterales se colocan al azar en un lado u otro de la cadena.

austenita. Hierro cúbico centrado en las caras; acero que tiene estructura cristalina FCC.

austenización. Formación de austenita por calentamiento de una aleación férrea por encima de su temperatura crítica superior; hasta la región de fase austenítica del diagrama de fases.

autodifusión. Migración atómica en metales puros,

autointcrsticial. Átomo o ion ajeno que se colocada en una posición intersticial de la red.

B

bainita. Producto de transformación austenítica que se encuentra en algunos aceros y fundiciones de hierro. Se forma a temperaturas entre las que se producen transformaciones de perlita y martensita. La microestructura consiste en ferrita « con una fina dispersión de cementita.

banda de conducción. En aisladores eléctricos y semiconductores, es la banda de energía electrónica más baja que está vacía de electrones a 0 K. Los electrones de conducción son aquellos que han sido excitados a los estados que caen dentro de esta banda.

banda de energía electrónica. Serie de estados de energía de electrones que están muy próximas, con respecto a su energía.

banda de energía prohibida *(gap)* ($E_g$). En semiconductores y aislantes, valores de energía que se encuentran entre las bandas de valencia y de conducción; en materiales intrínsecos, los electrones no pueden tener energías dentro de este rango.

banda de valencia. En materiales sólidos es la banda de energía electrónica que contiene electrones de valencia.

bifuncional. Designación de monómeros que pueden reaccionar para formar dos enlaces envalentes con otros monómeros para crear una estructura molecular en forma de cadena bidimcnsional.

bronce. Aleación de cobre y estaño, rica en cobre; también hay bronces al aluminio, silicio y níquel.

## C

calcinación. Reacción a temperatura elevada por la cual un material sólido se disocia para formar un gas y otro sólido. Es un paso en la producción de cementos.

calor específico *($c_p$, $c_v$).* Capacidad calorífica por unidad de masa de material.

campo eléctrico (). Gradiente del voltaje.

capacidad calorífica *{$C_r$ $C_v$).* Cantidad de calor necesaria para producir el aumento de una unidad de temperatura por mol de material.

capacidad o capacitancia (C). Capacidad de almacenamiento de carga de un condensador, se define como la magnitud de la carga almacenada en cada placa dividida por el voltaje aplicado.

carburización (o cementación). Proceso por el cual la concentración de carbono en la superficie de una aleación férrea se incrementa por difusión desde el entorno.

catión. Ion cargado positivamente.

cátodo. En una celda electroquímica o par galvánico, es el electrodo en que se produce una reacción de reducción; por lo tanto, es el electrodo que recibe electrones de un circuito externo.

celda unitaria. Unidad estructural básica de una estructura cristalina. Generalmente se define en términos de posiciones atómicas (o iónicas) dentro del volumen de un paralelepípedo.

cementación. Véase carburización.

cementita. Carburo de hierro ($Fe_3C$).

cementita proeutectoide. Cementita primaria que coexiste con la perlita en aceros hipereutectoides.

cemento. Sustancia (generalmente cerámica) en la que se unen agregados de partículas por reacción química en una estructura cohesiva. En los cementos hidráulicos la reacción química es de hidratación. con agua.

cerámico. Compuesto de elementos metálicos y no metálicos en el que la unión interatómica es predominantemente iónica.

cermet. Material compuesto que consiste en una combinación de materiales cerámicos y metálicos. Los cermcts más comunes son los carburos cementados, compuestos de partículas cerámicas muy duras (p. ej., WC. TiC). unidas entre si por un metal dúctil como cobalto o níquel.

choque térmico. Fractura de un material frágil como resultado de tensiones introducidas por un cambio brusco de temperatura.

cinética. Estudio de las velocidades de reacción y de los factores que influyen.

circuito integrado. Millones de elementos de circuitos electrónicos (transistores, diodos, resistencias, condensadores, etc.) incorporados en un chip de silicio muy pequeño.

cis. En polímeros, prefijo que indica un tipo de estructura molecular. En algunas cadenas insaturadas de átomos de carbono en una unidad repetitiva, un átomo o un grupo puede estar situado en un lado del doble enlace o en la posición directamente opuesta por rotación de 180°. En una estructura cis. dos grupos laterales, dentro de la misma unidad repetitiva, están en el mismo lado (p. ej., m-isopreno).

cizalladura. Fuerza aplicada de modo que provoca o tiende a crear dos partes adyacentes del mismo cuerpo por deslizamiento una con respecto a la otra en una dirección paralela a su plano de contacto.

cocción. Tratamiento térmico de alta temperatura que incrementa la densidad y la resistencia de una pieza cerámica.

coeficiente de difusión (/>). Constante de proporcionalidad entre el flujo de difusión y el gradiente de concentración en la primera ley de Fick. Su magnitud es indicativa de la velocidad de difusión atómica.

coeficiente de Poisson (v). En deformación elástica, relación negativa entre las deformaciones lateral y axial resultantes de una tensión axial aplicada.

coeficiente lineal de dilatación térmica (a;). Variación fracciona! de longitud dividido por la variación en la temperatura.

coercitix idad (o campo coercitivo, */1,*). Campo magnético aplicado necesario para reducir la densidad de flujo magnético a cero en un material ferromagnético o ferrimagnético magnetizado.

color. Percepción visual estimulada por la combinación de longitudes de onda de la luz que se transmiten a la vista.

colorante. Aditivo que imparte un color específico a un polímero,

componente. Constituyente químico (elemento o compuesto) de una aleación que puede usarse para especificar su composición.

composición (C,). Contenido relativo de un elemento particular o constituyente (/) en una aleación, generalmente expresado en porcentaje en peso o en porcentaje atómico.

compositc. Véase material compuesto

compuesto de matriz, cerámica (CMC). Material compuesto en el que tanto la fase matriz como la fase dispersa son materiales cerámicos. La fase dispersa normalmente se añade para mejorar la tenacidad a la fractura.

compuesto intermetálico. Compuesto de dos metales con una fórmula química distinta. En un diagrama de fases aparece como una fase intermedia en un rango muy estrecho de composiciones,

concentración. Véase composición.

concentración de tensiones. Concentración o amplificación de un esfuerzo aplicado en la punta de una entalla o de una pequeña grieta.

concentrador de tensión. Pequeño defecto (interno o superficial) o discontinuidad estructural que produce una amplificación de un esfuerzo de tracción aplicado y desde donde las grietas pueden propagarse.

condiciones de ablandamiento (vidrio). Temperatura máxima a la que se puede manipular una pieza de vidrio sin que se produzca deformación permanente; esto corresponde a una viscosidad de aproximadamente 4 x $I0^6$ Pas.

condiciones de trabajo (vidrio). Temperatura a la que un vidrio se deforma con facilidad, lo que corresponde a una viscosidad de $10^{-'}$ Pa s.

conductividad eléctrica (<r). Constante de proporcionalidad entre la densidad de corriente y el campo eléctrico aplicado; también es una medida de la facilidad con que un material es capaz de conducir una corriente eléctrica.

conductividad térmica (A). Constante de proporcionalidad entre el flujo de calor en estado estacionario y el gradiente de temperatura. Además, es un parámetro que indica la capacidad de un material para conducir el calor.

configuración electrónica. Para un átomo, la forma en que los estados electrónicos posibles están llenos de electrones.

conformado hidroplástico. Moldeo o conformación de cerámicos de base arcilla que se comportan de modo plástico y flexible por adición de agua.

consolidación por dispersión. Método para reforzar materiales en el que partículas muy pequeñas (generalmente < 0.1 pm) de una fase dura e inerte, se dispersan uniformemente dentro de una fase matriz que soporta la carga.

constante de Boltzmann (A). Constante de energía térmica cuyo valor es 1.38 x 10 J/átomoK. Véase también constante de los gases (/?).

constante de los gases *(R).* Constante de Boltzmann por mol de átomos. $R$ = 8,31 J.'molK.

constante de Planck (//). Constante universal que tiene un valor de 6.63 x 10 '4 Js. La energía de un fotón de radiación electromagnética es el producto de *h* y la frecuencia de la radiación.

constante dieléctrica ($r_r$). Relación entre la pcrmitividad de un medio y la del vacío. A menudo se denomina *constante dieléctrica relativa* o *permitividad relativa.*

copolímero. Polímero que consta de dos o más unidades repetitivas diferentes combinadas a lo largo de sus cadenas moleculares.

copolímero al azar. Polímero en el que dos unidades repetitivas diferentes están distribuidas al azar a lo largo de la cadena molecular.

copolímero alternado. Copolímero en el que dos unidades repetitivas ocupan posiciones alternas a lo largo de la cadena molecular.

copolímero de injerto. Copolímero en que se injertan ramas de homopolímero a la cadena principal de hompolímero de un monómero diferente.

copolímero en bloque. Copolímero lineal en el que las unidades de repetición idénticas se agrupan en bloques a lo largo de la cadena molecular.

corrosión. Deterioro y pérdida de metal como resultado de su disolución por reacciones ambientales.

corrosión bajo tensión (agrietamiento). Tipo de fallo como resultado de la acción combinada de un esfuerzo de tracción y un entorno corrosivo: se produce en los niveles de tensión más bajos que se requieren en ausencia de entorno corrosivo.

corrosión galvánica. Para dos metales que están acoplados eléctricamente y expuestos a un electrolito, es la corrosión preferencia! del metal químicamente más activo

corrosión intergranular. Corrosión preferencia! a lo largo de los bordes de grano en materiales pol ¡cristal i nos.

corrosión por aireación diferencial. Forma de corrosión que se produce en grietas estrechas y bajo depósitos de suciedad o productos de corrosión (es decir, en las regiones de agotamiento localizado de oxígeno en el medio).

corrosión por erosión. Forma de corrosión resultante de la acción combinada de ataque químico y desgaste mecánico.

crecimiento (de partículas). Durante una transformación de fase posterior a la nucleación, es el aumento de tamaño de una partícula de una fase nueva.

crecimiento de grano. Aumento del tamaño medio de grano de un material policristalino; para la mayoría de los materiales, es necesario un tratamiento térmico a temperatura elevada.

cristalinidad. Para los polímeros, estado en el que se logra una disposición atómica periódica y repetida mediante la alineación de la cadena molecular.

cristalino. Estado de un material sólido que se caracteriza por una distribución tridimensional periódica y repetida de átomos, iones o moléculas.

cristalización (vitrocerámica). Proceso en el que un vidrio (sólido vitreo o no cristalino) se transforma en un sólido cristalino.

cúbica centrada en el cuerpo (BCC). Estructura cristalina común que se encuentra en algunos metales elementales. Dentro de la celda cúbica unitaria, los átomos ocupan las posiciones de los vértices y el centro de la celda.

cúbica centrada en las caras (FCC). Estructura cristalina común que se encuentra en algunos metales elementales. Dentro de la celda cúbica unitaria, los átomos ocupan todas las posiciones de los vértices y el centro de todas las caras.

## D

dado. Chip de circuito integrado individual con un espesor del orden de 0,4 mm y con geometría cuadrada o rectangular del orden de 6 mm de lado.

defecto Frenkel. En un sólido iónico, conjunto de vacante catiónica c intersticial catiónica.

defecto puntual. Defecto cristalino asociado con uno o unos pocos lugares atómicos.

defecto Schottky. En un sólido iónico, es un defecto que consiste en un par de vacantes, una catiónica y otra aniónica.

deformación anclástica. Deformación clástica (no permanente) que depende del tiempo.

deformación de red. Desplazamientos leves de los átomos respecto a sus posiciones normales en la red, normalmente impuestos por defectos cristalinos como dislocaciones y átomos intersticiales y de impurezas.

deformación elástica. Deformación no permanente, es decir, que se recupera totalmente cuando cesa la tensión aplicada.

deformación ingcnicril (<). Variación en la longitud de la zona calibrada de una muestra (en la dirección de la tensión aplicada) dividida por la longitud inicial de referencia.

deformación plana. En análisis de mecánica de fractura, condiciones en las que, para una carga de tracción, no hay deformación ni en direcciones perpendicular al eje de tensión ni en la dirección de propagación de grietas; esta condición se produce para placas gruesa y la dirección de deformación nula es perpendicular a la superficie de la placa.

deformación plástica. Deformación permanente o no recuperable tras la liberación de la carga aplicada. Se produce por desplazamientos atómicos permanentes.

deformación por cizalla (y). Tangente del ángulo de cizalladura que resulta de la aplicación de una carga de cizalla.

deformación verdadera *($c_v$).* Logaritmo natural de la relación entre la longitud instantánea y la longitud de referencia original de una muestra cuando se deforma por acción de una fuerza uniaxial.

degradación. Se utiliza para indicar los procesos de deterioro en materiales poliméricos, incluyendo !linchamiento. disolución y rotura del enlace.

denominación del tratamiento. Un código alfanumérico utilizado para designar el tratamiento mecánico y.'o térmico al que ha sido sometido una aleación metálica.

densidad de dislocaciones. Longitud total de dislocación por unidad de volumen de material; alternativamente, número de dislocaciones que cruzan una unidad de área de una sección de superficie aleatoria,

densidad de flujo magnético (//). Campo magnético producido en una sustancia por un campo magnético externo.

deslizamiento. Deformación plástica resultante del movimiento de dislocaciones: desplazamiento por cizalladura de dos planos atómicos adyacentes.

desplazamiento dieléctrico (D). Magnitud de carga por unidad área de la placa del condensador.

diagrama de fases. Representación gráfica de las relaciones entre las variables externas (p. ej., temperatura o presión), la composición y las regiones de estabilidad de las fases, generalmente en condiciones de equilibrio.

diagrama de transformación isotérmica (7-7-7). Representación de la temperatura en función del logaritmo del tiempo para un acero de composición determinada. Se utiliza para identificar el inicio y el fin de las transformaciones de un tratamiento térmico isotérmico (a temperatura constante) de una aleación previamente austenizada.

diagrama de transformación por enfriamiento continuo ***(TLC, CCT).*** Gráfico de temperatura en función del logaritmo del tiempo para una aleación de acero de composición definida. Se utiliza para indicar cuándo se producen las transformaciones desde el estado austenitico del material, mediante enfriamiento continuo a una velocidad determinada; además, permite predecir la microestructura final y las características mecánicas del material.

diagrama ticmpo-tcmpcratura-transformación ***(T-T-T).*** Véase diagrama de transformación isotérmica ***(T-T-T).***

diamagnetismo. Forma débil de magnetismo inducido o no permanente para la cual la susceptibilidad magnética es negativa.

dieléctrico. Cualquier material que es eléctricamente aislante,

difracción (rayos X). Interferencia constructiva de haces de rayos X dispersados por átomos de un cristal.

difusión. Transporte de masa por movimiento atómico.

difusión en estado estacionario. Condición de difusión en la que no hay acumulación neta o agotamiento de la especie que difunde. El flujo de difusión es independiente del tiempo.

difusión en estado no estacionario. Condición de difusión en la que hay una cierta acumulación neta o agotamiento de la especie que difunde. El flujo de difusión depende del tiempo.

difusión intersticial. Mecanismo de difusión con movimiento atómico desde una posición intersticial a otra posición intersticial.

difusión por vacantes. Mecanismo de difusión en el que la migración atómica neta es desde un lugar de la red a una vacante adyacente.

diodo. Dispositivo electrónico que rectifica una corriente eléctrica, es decir, que permite el flujo de corriente en una sola dirección.

diodo emisor de luz (LEI)). Diodo compuesto de un material semiconductor de tipo ***p*** en un lado y de tipo ***n*** en el otro lado. Cuando se aplica un potencial polarizado a través de la unión entre las dos partes, se produce la recombinación de electrones y huecos, con emisión de radiación luminosa.

dipolo eléctrico. Par de cargas eléctricas iguales y opuestas separadas por una pequeña distancia.

dirección longitudinal. Dimensión longitudinal. En una barra o fibra, es la dirección del eje largo.

dirección transversal. Dirección que cruza (por lo general, perpendicularmente) la dirección longitudinal.

dislocación. Defecto cristalino lineal alrededor del cual existe desalineación atómica. La deformación plástica se produce por el movimiento de dislocaciones en respuesta a una tensión de cizalla aplicada. Puede haber dislocaciones de cuña, helicoidadcs y mixtas.

dislocación de cuña. Defecto cristalino lineal asociado con la distorsión de la red que se produce en la proximidad del extremo de un sen!¡plano adicional de átomos dentro de un cristal. El vector de Burgers es perpendicular a la línea de dislocación.

dislocación de hélice o helicoidal. Defecto cristalino lineal asociado con una distorsión de la red creada cuando planos paralelos se unen para formar una rampa helicoidal. El vector de Burgers es paralelo a la linea de dislocación.

dislocación mixta. Dislocación que puede tener tanto componentes de cuña como de helicoidal.

disolvente. Componente de una solución presente en mayor cantidad. Es el componente en que se disuelve un soluto.

dominio. Región volumétrica de un material ferromagnètico o ferrimagnético en la que lodos los momentos magnéticos atómicos o iónicos están alineados en la misma dirección.

dopaje. Aleación intencional de materiales semiconductores con concentraciones controladas de impurezas donantes o aceptólas.

ductilidad. Medida de la capacidad de un material para presentar deformación plástica apreciable antes de la fractura; puede expresarse como porcentaje de elongación (%A) o como porcentaje de reducción de área (%Z) a partir de un ensayo de tracción.

dureza. Medida de la resistencia de un material a la deformación por indentación en la superficie o por abrasión.

## E

efecto Hall. Fenómeno por el cual una fuerza actúa sobre un electrón o un hueco en movimiento por la acción de un campo magnético perpendicular a la dirección de movimiento. La dirección de la fuerza es perpendicular tanto al campo magnético como a las direcciones de movimiento de la particula.

elastòmero. Material polimèrico que puede experimentar deformaciones elásticas grandes y reversibles.

elastòmero termoplàstico (IPE). Material copolimero que presenta comportamiento elastomérico aun cuando su naturaleza es termoplàstica. A temperatura ambiente, los dominios de un tipo de unidad repetitiva forman los extremos de la cadena molecular que cristaliza, actuando como entrecruzamientos físicos.

electrolito. Solución a través de la cual el movimiento de iones puede transportar una comente eléctrica.

electroluminiscencia. Emisión de luz visible de una unión ***p-n*** a través de la cual se aplica un voltaje polarizado.

electrón libre. Electrón que ha sido excitado a un estado de energía por encima de la energía de Fermi (o en la banda de conducción para semiconductores y aislantes) y puede participar en el proceso de conducción eléctrica.

electronegativo. Para un átomo, que tiene tendencia a aceptar electrones de valencia. También se utiliza para describir elementos no metálicos.

electrones de valencia. Electrones de la órbita electrónica ocupada más externa y que participan en el enlace interatòmico.

electroneutralidad. Estado en el que hay exactamente el mismo número de cargas eléctricas positivas que de negativas (iónicas y electrónicas), es decir, eléctricamente neutro.

electronvoltio (eV). Unidad de energía atómica y de sistemas subatómicos. Es equivalente a la energía adquirida por un electrón cuando cae a través de un potencial eléctrico de I V.

electropositivo. Para un átomo, que tiene tendencia a liberar electrones de valencia. También se utiliza para describir los elementos metálicos.

eliminación de tensiones. Tratamiento tèrmico para la eliminación de tensiones residuales.

eliminación selectiva. Forma de corrosión en la que se disuelve preferentemente un elemento o constituyente de una aleación.

endurecimiento por deformación. Aumento de dureza y de resistencia de un metal dúctil por deformación plástica por debajo de su temperatura de recristalización.

endurecimiento por envejecimiento. Véase endurecimiento por precipitación.

endurecimiento por precipitación. Endurecimiento y fortalecimiento de una aleación metálica por la presencia de partículas extremadamente pequeñas y uniformemente distribuidas que

precipitan a partir de una solución sólida sobresaturada; a veces se denomina también *endurecimiento por envejecimiento.*

endurecimiento por solución sólida. Endurecimiento y fortalecimiento de aleaciones metálicas como resultado de la formación de una solución sólida. La presencia de átomos de impurezas limita la movilidad de las dislocaciones

endurecimiento superficial. Endurecimiento de la superficie exterior de un componente de acero por un proceso de carburización o nitruración; se realiza para mejorar la resistencia al desgaste y a la fatiga.

energía de activación *(Q).* Energia necesaria para iniciar una reacción de difusión.

energía de enlace. Energía requerida para separar dos átomos que están unidos químicamente entre sí. Puede expresarse en función de cada átomo o por mol de átomos.

energía de Fermi (£})■ Para un metal, energia correspondiente al estado más alto lleno de electrones a 0 K.

energía de impacto (tenacidad a la entalla). Medida de la energía absorbida durante la fractura de una probeta de dimensiones y geometría estándar cuando se somete a una carga muy rápida (impacto). Se utilizan ensayos de impacto Charpy c Izod para medir este parámetro, que es importante en la evaluación del comportamiento de un material en la transición dúctil-frágil.

energía libre. Magnitud termodinámica que es una función tanto de la energía interna como de la entropía (o aleatoriedad) de un sistema. En el equilibrio, la energia libre tiene un valor minimo.

enlace covalente. Enlace interatómico primario formado por compartición de electrones entre átomos vecinos.

enlace de hidrógeno. Enlace interatómico secundario fuerte que existe entre un átomo de hidrógeno enlazado (con su protón no apantallado) y los electrones de los átomos adyacentes.

enlace de Van der Waals. Enlace interatómico secundario entre dipolos moleculares adyacentes que pueden ser permanentes o inducidos,

enlace iónico. Enlace interatómico por atracción de Coulomb entre dos iones adyacentes y con cargas opuestas.

enlace metálico. Enlace interatómica primario con intercambio no dircccional de electrones de valencia no localizados (“nube de electrones”) que están compartidos mutuamente por todos los átomos del sólido metálico.

enlaces primarios. Enlaces interatómicos relativamente fuertes y en los que las energías de enlace son relativamente grandes. Los tipos de enlace iónico son iónico, covalente y metálico.

enlaces secundarios. Enlaces interatómicos e intermoleculares relativamente débiles con energías de enlace relativamente pequeñas. Generalmente se contemplan con dipolos atómicos o moleculares. Algunos ejemplos de enlaces secundarios son las fuerzas Van der Waals y los enlaces de hidrógeno.

ensayo Charpy. Uno de los dos ensayos (véase también ensayo Izod) que se usa para medir la energía de impacto o tenacidad a impacto de una probeta entallada estándar. El golpe de impacto se aplica mediante un péndulo de masa muy superior.

ensayo Izod. Uno de los dos ensayos (véase también ensayo Charpy) que se usa para medir la energía de impacto de una probeta entallada estándar. El golpe de impacto se aplica mediante un péndulo de masa muy superior.

ensayo Jominy. Ensayo estándar de laboratorio que se utiliza para determinar la capacidad de endurecimiento de las aleaciones férreas.

envejecimiento artificial. Véase maduración artificial.

envejecimiento natural. Véase maduración natural.

equilibrio de fases. Estado de un sistema en el que la fase característica se mantienen constante durante períodos de tiempo indefinidos. En el equilibrio, la energía libre es mínima.

escisión. Proceso de degradación de un polímero por el cual se rompen enlaces de la cadena molecular por reacciones químicas o por exposición a radiación o calor.

esferoidita. Microestmctura de los aceros que consiste en partículas esferoidales de cementita dentro de una matriz de ferrita «. Se produce por tratamiento térmico relativamente suave, a la temperatura adecuada, partiendo de una microestmctura de perlita. bainita o martcnsita.

esferoidización. Tratamiento térmico en aceros, que normalmente se realiza a una temperatura justo por debajo de la eutectoide, en el que se produce microestmctura de esferoidita.

esferulita. Agregado cristalino en polímeros con forma de laminillas que irradian de un punto central de nucleación; las lanicias están separadas por regiones amorfas.

esfuerzo de ci/.alladura resultante. Tensión de tracción o de compresión resultante en un componente a cizalla a lo largo de un plano especifico y en una dirección dentro de ese plano.

esfuerzo de cizalladura resultante crítico ($r_{cr}''$). Esfuerzo cortante en un plano de deslizamiento y una dirección, requerido para iniciar el deslizamiento.

espuma. Polímero que se ha hecho poroso (o esponjoso) por la incorporación de burbujas de gas.

estabilizante. Aditivo de polímero que contrarresta procesos de deterioro.

estado aceptar o aceptante (nivel). En un semiconductor o aislante, es un nivel de energía que se encuentra dentro pero cerca de la parte inferior de la banda prohibida de energía (#»/>) y que puede aceptar electrones de la banda de valencia, generando huecos. Este nivel normalmente se introduce con un átomo de impureza.

estado donador o donante (nivel). Para un material semiconductor o aislante, nivel de energía cercano a la parte superior de la banda prohibida de energía desde el cual los electrones pueden ser excitados hasta la banda de conducción. Normalmente se introduce con un átomo de impureza.

estado electrónico (nivel). Uno de un conjunto de energías cuantificadas discretas que están permitidas para los electrones. En el caso atómico, cada estado se especifica mediante cuatro números cuánticos.

estado excitado. Estado de energía electrónica, normalmente no ocupado, al que se puede promover un electrón (de un estado de energía más baja) por la absorción de algún tipo de energía (p. ej., calor, radiación).

estado fundamental. Estado de energía electrónica normalmente lleno en el que se puede producir excitación de electrones.

estequiometría. En compuestos iónicos, estado en que la relación de cationes y aniones es exactamente la especificada por la fórmula química.

estereoisomería. Isomería de los polímeros en la que los grupos laterales, dentro de las unidades repetitivas, están unidos a lo largo de la cadena molecular en el mismo orden pero con diferentes arreglos espaciales.

estructura. Disposición de los componentes internos de la materia: estructura electrónica (a nivel subatómico), estructura cristalina (a nivel atómico) y microestmctura (a nivel microscópico).

estructura cristalina. Para materiales cristalinos, la forma en que los átomos o iones están dispuestos en el espacio. Se define en términos de la geometría de la celda unitaria y de las posiciones de los átomos dentro de la celda unitaria.

estructura de defectos. Expresión que se utiliza para indicar los tipos y concentraciones de los defectos de vacantes e intersticiales en un compuesto cerámico.

estructura eutèctica. Microestructura de dos fases resultante de la solidificación de un líquido que tiene composición eutectica; las fases presentes están en forma de laminillas alternadas.

estructura molecular (polímero). Que afecta únicamente a la distribución atómica de las moléculas de un polímero y las interconexiones entre estas.

extrusión. Técnica de conformado por la cual se fuerza un material, a compresión, a través del orificio de una boquilla.

F

factor de empaquetamiento atómico (FEA). Fracción del volumen de una celda unitaria que está ocupada por átomos o por iones modelados como *esferas rígidas.*

fase. Porción homogénea de un sistema con características físicas y químicas uniformes.

fase dispersa. En materiales compuestos y algunas aleaciones bifásicas. fase discontinua rodeada por la fase matriz.

fase eutèctica. Una de las dos fases de una estructura eutèctica.

fase matriz. En una aleación compuesta o en una microestructura con dos fases, es la fase continua o que rodea completamente a la otra fase (fase dispersa).

fase primaria. Fase que coexiste con la estructura eutèctica,

fatiga. Fallo, a niveles relativamente bajos de tensión, de estructuras sometidas a tensiones fluctuantes y cíclicas.

fatiga con corrosión. Tipo de fallo que resulta de la acción simultánea de una tensión cíclica y un ataque químico.

fatiga térmica. Tipo de fallo por fatiga en el que las tensiones cíclicas se introducen por la fluctuación de tensiones térmicas.

ferrimagnetismo. Magnetizaciones grandes y permanentes que se encuentran en algunos materiales cerámicos como resultado del acoplamiento de espines antiparalelos con una cancelación incompleta del momento magnético.

ferrita (cerámico). Oxidos cerámicos que contienen cationes divalentes y trivalentes (p. ej., $Fe^{4-}$ y $Fe^{3+}$), algunos de los cuales son ferrimagnéticos.

ferrita (hierro). Hierro cúbico centrado en el cuerpo; acero que tienen estructura cristalina BCC.

ferrita procutectoidc. Ferrita primaria que coexiste con la perlita en aceros hipoeutectoidcs.

ferroelectrico. Material dieléctrico que puede presentar polarización en ausencia de campo eléctrico.

ferromagnetismo. Magnetizaciones grandes y permanentes que se encuentran en algunos metales (p. ej., Fe, Ni y Co) resultantes de la alineación paralela de los momentos magnéticos vecinos.

fibra. Cualquier polímero, metal o cerámico estirado en forma de filamento largo y delgado.

fibra óptica. Fibra delgada de sílice (de 5 a 100 pm de diámetro) y de ultra alta pureza a través del cual se puede transmitir información mediante señales fotónicas (radiación de luz).

fluencia. Inicio de la deformación plástica.

flujo de difusión (J). Cantidad de masa que difunde perpcndicularmente a través de una sección transversal de material de área unidad por unidad de tiempo.

fluorescencia. Luminiscencia que se produce durante tiempos mucho menores de 1 s después de una excitación electrónica.

fonón. Un único cuanto de energia vibracional o clástica.

forja. Conformación mecánica de un metal por calentamiento y martilleo.

fosforescencia. Luminiscencia que se produce durante un tiempo mayor de 1 s después de un evento de excitación electrónica.

fotoconductividad. Conductividad eléctrica resultante de la excitación de electrones inducida por fotones en la que se absorbe luz.

fotón. Unidad cuántica de energía electromagnética.

fractura dúctil. Modo de fractura acompañada por una deformación plástica significativa.

fractura frágil. Fractura que se produce por la propagación rápida de fisuras y sin deformación macroscópica apreciable.

fractura intergranular. Fractura de materiales policristalinos por propagación de grietas a lo largo de los bordes de grano.

fractura transgranular. Fractura de materiales policristalinos por la propagación de grietas a través de los granos o cristales.

fragilización por hidrógeno. Pérdida o reducción de la ductilidad de una aleación (generalmente acero) como resultado de la difusión de hidrógeno atómico en el material.

frecuencia de relajación. Reciproco del tiempo minimo de reoricntación en un dipolo eléctrico dentro de un campo eléctrico alterno,

fuerza de Coulomb. Fuerza entre partículas cargadas como iones; la fuerza es atractiva cuando las partículas son de cargas opuestas,

fuerza impulsora. Impulso que origina una reacción, tal como la difusión, el crecimiento del grano o una transformación de fase. Por lo general, la reacción está asociada a una reducción en algún tipo de energía (p. ej., energía libre).

funcionalidad. Número de enlaces covalences que un monómero puede formar al reaccionar con otros monómeros.

fundición blanca. Fundición de hierro muy frágil, con bajos contenidos de hierro y silicio, en la que el carbono está en forma de cementita; la superficie de fractura aparece de color claro.

fundición de grafito compacto. Fundición de hierro aleado con silicio y una pequeña cantidad de magnesio, cerio u otros aditivos, en la que el grafito se halla en forma de partículas vermiculares (semejantes a gusanos).

fundición de hierro. De modo genérico, se refiere a las aleaciones férreas cuyo contenido en carbono es mayor que la solubilidad máxima en austenita a la temperatura eutèctica. La mayoría de las fundiciones comerciales contienen entre 3,0 y 4,5% C en peso y entre 1 y 3% Si en peso.

fundición dúctil o esferoidal. Fundición de hierro aleado con silicio y una pequeña concentración de magnesio o cerio en la que el grafito está en forma de nodulos. En ocasiones se denomina fundición maleable.

fundición gris. Fundición de hierro aleado con silicio en la que hay grafito en forma de copos. Presenta una superficie de fractura gris.

fundición maleable. Fundición blanca tratada térmicamente para convertir la cementita en agrupaciones de grafito; fundición de hierro relativamente dúctil.

G

gradiente de concentración (JC/í¿v). Pendiente del perfil de concentración en una posición específica.

grado de polimerización ((,/*). Número medio de unidades repetitivas por molécula de cadena polimerica.

grano. Cristal individual en un metal o cerámico policristalino.

H

hexagonal compacta (HCP). Estructura cristalina de algunos metales. La celda unitaria HCP. de geometría hexagonal, se genera por apilamienlo de planos atómicos compactos.

hilatura. Proceso de formación de fibras. Una multitud de fibras se hilan cuando el material fundido o disuelto es forzado a través de muchos orificios pequeños.

histéresis (magnetica). Gráfico irreversible densidad de flujo magnético frente a intensidad de campo magnético *(B-H),* que representa el comportamiento de materiales ferromagnéticos y ferrimagnéticos; bucle estrecho *B-H* que se forma sobre la inversión de campo.

homopolimero. Polímero con estructura de cadena en la que todas las unidades repetitivas son del mismo tipo.

hormigón. Material compuesto que consiste en partículas de agregado unidas en un cuerpo sólido mediante un cemento.

hormigón armado. Hormigón reforzado (o más resistente a la tensión) por la incorporación de barras, alambres o mallas de acero.

hormigón pretensado. Hormigón en el que se han introducido tensiones de compresión mediante alambres o varillas de acero.

hueco (electrónico). Para semiconductores y aislantes, estado de vacante electrónica en la banda de valencia que se comporta como una carga portadora positiva en un campo eléctrico.

I

imperfección. Desviación de la perfección; normalmente se aplica a materiales cristalinos en los que existe una desviación del orden o la continuidad de los átomos o las moléculas.

índice de refracción (/»)- Relación entre la velocidad de la luz en el vacío y la velocidad en otro medio.

índices de Miller. Conjunto de tres números enteros (cuatro en el sistema hexagonal) que designan los planos cristalográficos, determinados a partir de los recíprocos los valores fraccionarios de intersección con los ejes.

inducción magnética *(B).* Véase densidad de flujo magnético *(B).*

inhibidor. Sustancia química que. cuando se añade en concentraciones relativamente bajas, retarda una reacción química.

insaturado. Relacionado con los átomos de carbono que participan en enlaces covalentes dobles o triples y, por lo tanto, no se unen a un máximo de otros cuatro átomos.

intensidad del campo magnético (//). Magnitud de un campo magnético aplicado externamente.

interdifusión. Difusión de átomos de un metal en otro metal,

intervalo prohibido de energía. Véase banda de energía prohibida *(gap)* ($E_K$).

isomería. Fenómeno por el cual dos o más moléculas poliméricas o unidades repetitivas tienen la misma composición pero sus distribuciones y propiedades estructurales son distintas.

isomorfo. Que tiene la misma estructura. En el contexto de los diagramas de fases, se produce *isomorfismo* cuando todas las composiciones tienen la misma estructura cristalina o hay solubilidad sólida completa (véase la Figura 11.3«).

isotáctico. Tipo de configuración de cadena polimcrica (estcrcoisóinero) en la que todos los grupos laterales están posicionados en el mismo lado de la cadena molecular.

isotérmico. A temperatura constante.

isótopos. Átomos de un mismo elemento que tienen diferentes masas atómicas.

isotrópico. Que tienen valores idénticos de una propiedad en todas las direcciones cristalográficas.

L

lamela. En un polímero cristalino, región en la que las cadenas moleculares están ordenadas y alineadas.

laminación (o laminado). Operación de conformación de metales que reduce el espesor de perfiles planos; se pueden modelar perfiles en componentes alargados mediante rodillos con formas adecuadas.

láser. Acrónimo de líg/tz *wnplification hy stimulated emission of vadiation* (amplificación de la luz por emisión estimulada de radiación), que es una fuente de luz coherente.

latón. Aleación de cobre y zinc, rica en cobre.

ley de Bragg. Relación (Ecuación 4.16) que establece las condiciones para la difracción en un conjunto de planos cristalográficos.

ley de Ohm. El voltaje aplicado es igual al producto de la corriente y de la resistencia; de modo equivalente, la densidad de corriente es igual al producto de la conductividad y de la intensidad del campo eléctrico.

limite de fatiga. En fatiga, nivel máximo de amplitud de tensión por debajo de) cual un material puede soportar un número infinito de ciclos de tensión sin colapsar.

límite de grano. Interfaz que separa dos granos adyacentes que tienen diferentes orientaciones cristalográficas.

límite de resistencia. Véase limite de fatiga.

límite de solubilidad. Concentración máxima de soluto que puede ser añadido sin que se forme una nueva fase.

límite elástico («,.). Esfuerzo necesario para producir una muy ligera cantidad de deformación plástica; normalmente se utiliza el valor de tensión para el cual la deformación plástica es igual a 0.002.

límite proporcional. Punto de una curva esfuerzo-deformación en el cual cesa la proporcionalidad lineal entre la tensión y la deformación,

línea de dislocación. Linca que se extiende a lo largo del extremo del semiplano adicional de átomos en una dislocación de cuña y a lo largo del centro de la espiral de una dislocación de tomillo.

línea liquidus. En un diagrama de fases binario, es la línea o límite que separa regiones líquido-líquido+fase sólida. Para una aleación, la *temperatura de liquidus* es la temperatura a la cual, por enfriamiento, se inicia la formación de una fase sólida en condiciones de equilibrio.

línea solidus. En un diagrama de fases, el lugar geométrico de puntos en los que la se produce solidificación completa por enfriamiento de equilibrio, o en la cual se inicia la fusión por calentamiento de equilibrio.

línea solvus. Lugar de los puntos en un diagrama de fases que representa el límite de solubilidad sólida en función de la temperatura,

luminiscencia. Emisión de luz visible como resultado de electrones la decadencia de un estado excitado.

M

macromolécula. Molécula grande formada por miles de átomos,

maduración artificial (envejecimiento artificial). En el endurecimiento por precipitación, es la maduración o el envejecimiento que se produce por encima de la temperatura ambiente.

maduración natural (envejecimiento natural). En el endurecimiento por precipitación, es la maduración o envejecimiento a temperatura ambiente.

magnetización (M). Momento magnético total por unidad de volumen de material. Además, es una medida de la contribución al flujo magnético de algunos materiales dentro de un campo *H.*

magnetización de saturación, densidad de flujo ($A/_s$, $B_f$). Magnetización (o densidad de flujo) máxima en un material ferromagnètico o fcrrimagnético.

magnetón de Bohr ($//_B$). Momento magnético fundamental, de magnitud 9,27 x $10^{24}$ $Am^2$.

martensita. Fase metaestable de hierro sobresaturada de carbono que es el producto de una transformación sin difusión (atérmica) a partir de austenita.

martensita revenida. Microestructura que se obtiene tras el revenido de un acero martensítico. La microestructura consiste en panículas dispersas de cementila, extremadamente pequeñas y uniformes, en una matriz continua de ferrila *a.* La tenacidad y la ductilidad mejoran significativamente con el revenido.

material compuesto (composite). Material que se compone de dos (o más) materiales individuales, que pueden ser metales, cerámicos o polímeros.

material compuesto carbono-carbono. Material compuesto formado por fibras continuas de carbono que están incrustadas en una matriz de carbono. La matriz se crea a partir de una resina de polímero que se piroliza para formar carbono.

material compuesto con partículas grandes. Tipo de material compuesto reforzado con partículas en el que las interacciones de las partículas con la matriz no pueden ser tratadas a nivel atómico; las partículas refuerzan la fase matriz.

material compuesto de matriz metálica (MMC). Material compuesto que tiene un metal o aleación metálica como la fase matriz. La dispersa fase puede ser de partículas, fibras o whiskers, que normalmente es más rígida, más fuerte y/o más dura que la matriz.

material compuesto de matriz polimerica (P.MC). Material compuesto cuya matriz es una resina y la fase dispersa es, generalmente, de fibras de vidrio, carbono o aramida.

material compuesto estructural. Material compuesto cuyas propiedades dependen del diseño geométrico de los elementos estructurales. Los compuestos laminados y los paneles sándwich son dos subclases.

material compuesto híbrido. Compuesto reforzado por dos o más tipos de fibras (p. cj., de vidrio y de carbono).

material compuesto laminar. Secuencia alternada de láminas bidimcnsionales, cada una de las cuales tiene una dirección preferente de alta resistencia, colocadas una sobre otra con orientaciones distintas; la resistencia en el plano del laminado es altamente isotropica.

material compuesto reforzado con fibras. Material compuesto en el que la fase dispersa está en forma de fibra (es decir, de filamento que tiene una relación muy grande entre longitud y diámetro).

material compuesto reforzado con partículas. Composite para el cual la fase dispersa es cquiaxial.

material magnético blando. Material ferromagnètico o ferrimagnético que tiene un pequeño ciclo de histéresis *B-H;* Puede ser magnetizado y desmagnetizado con relativa facilidad.

material magnético duro. Material fcrrimagnético o ferromagnético que presenta valores elevados de campo coercitivo y de remanencia, usado normalmente en imanes permanentes.

mecánica cuántica. Rama de la física que se ocupa de sistemas atómicos y subatómicos, permitiendo sólo valores discretos de energía. Por el contrario, en la mecánica clásica se permiten valores continuos de energía.

mecánica de la fractura. Técnica de análisis de fractura utilizada para determinar el nivel de tensión para el cual las grietas preexistentes de tamaño conocido se propagarán, provocando fractura.

metaestable. Estado de no equilibrio que puede persistir por muy largo tiempo.

metal. Elementos electropositivos y aleaciones basadas en estos elementos. La estructura electrónica de bandas de los metales se caracteriza por tener una banda de electrones parcialmente llena,

microconstituyente. Elemento de la microestructura que tiene una estructura identificable y característica. Puede estar constituido por más de una fase, como en la perlita.

microestructura. Características estructurales de una aleación (p. ej., granos y estructuras de fases) que se observan por microscopía.

inicrofotograiía. Fotografía realizada con un microscopio que captura una imagen de una microestructura.

microscopía. Investigación de elementos microestructurales usando algún tipo de microscopio.

microscopio de sonda de barrido (SPM). Microscopio que no proporciona imágenes pero no utiliza radiación electromagnética. En su lugar, una sonda muy pequeña y afilada rastrea toda la superficie de la muestra; se registran todas las desviaciones de la sonda fuera del plano superficial, provocadas por interacciones electrónicas o de cualquier otro tipo, generando un mapa topográfico de la superficie de la muestra (en una escala nanométrica).

microscopio electrónico de barrido (SEM). Microscopio que produce una imagen mediante un haz de electrones que rastrea la superficie de una muestra; una imagen se produce por haces de electrones reflejados. Posibilita el examen de características superficiales y/o microestructurales a altas magnificaciones.

microscopio electrónico de transmisión (TEM). Microscopio que produce una imagen por la acción de haces de electrones que se *transmiten* a través de la muestra. Permite la observación de características internas, a magnificaciones altas, de muestras

modelo atómico de Bohr. Modelo atómico en el que se supone que los electrones giran alrededor del núcleo en orbitales discretos.

modelo de cadenas plegadas. En los polímeros cristalinos, modelo que describe la formación de laminillas. La alineación molecular se realiza por el plegado de la cadena que forma las !amelas.

modelo de la mecánica ondulatoria. Modelo atómico en el que los electrones son tratados como ondas.

módulo de elasticidad (£). Relación entre tensión y deformación cuando esta última es totalmente elástica; también es una medida de la rigidez de un material.

módulo de relajación $|£'_r(/)|$. En polímeros viscoelásticos, módulo de elasticidad dependiente del tiempo. Se determina a partir de mediciones de tensión de relajación como la relación entre la tensión (tomada un tiempo después de la aplicación de la carga, normalmente 10 s) y la deformación.

módulo de Young. Véase módulo de elasticidad

módulo específico (rigidez específica). Cociente entre el módulo elástico y la densidad de un material.

mol. Cantidad de una sustancia correspondiente a 6.022 x $1O^{23}$ átomos o moléculas.

molaridad (M). Concentración en una solución líquida, en términos del número de moles de un soluto disuelto en 1 L (10' $cm^3$) de solución.

moldeo (plásticos). Dar forma a un material plástico forzándolo, bajo presión y a una temperatura elevada, en la cavidad de un molde.

moldeo en barbotina. Técnica utilizada para la formación de algunos materiales cerámicos. En un molde poroso, se vierte una suspensión de partículas sólidas en agua, de modo que. al absorberse el agua por el molde, se forma una capa sólida en la pared interior, dejando una cáscara (o en algunos casos, una pieza sólida) que tiene la forma del molde.

molécula polar. Molécula en la que existe un momento dipolar eléctrico permanente por la distribución asimétrica de las regiones cargadas positiva y negativamente.

monocristal. Sólido cristalino en el que el patrón atómico periódico se repite sin interrupción, en su totalidad.

monómero. Molécula estable a partir del cual se sintetiza un polímero.

MOSFET. Semiconductor metal-óxido de efecto de campo transistor, que es un elemento de un circuito integrado.

movilidad (electrónica,//,″ y de huecos//*). Constante de proporcionalidad entre la velocidad del portador y el campo eléctrico aplicado; También es una medida de la facilidad de movimiento de los portadores de carga.

N

nanocarbono. Partícula que tiene un tamaño de menos de aproximadamente 100 nm. compuesta de átomos de carbono unidos mediante orbitales electrónicos híbridos $sp^2$. Los tres tipos de nanocarbonos son fullerenos, nanotubos de carbono y grafeno.

nanocompuesto. Composite formado por partículas de tamaño nanométrico (nanopartículas) embebidas en una matriz. Los tipos de nanopartículas incluyen nanocarbonos, nanoarcillas y nanocristales. Los materiales más comunes de la matriz son polímeros.

no cristalino. Estado sólido en el que no hay orden a largo alcance. En ocasiones, se utilizan como sinónimos los términos *amorfo* y *vitreo.*

normalizado. En aleaciones férreas, austenización por encima de la temperatura critica superior, seguida de enfriamiento al aire. El objetivo de este tratamiento térmico es mejorar la resistencia por afino del tamaño de grano.

nucleación. Etapa inicial en una transformación de fase. Se evidencia por la formación de partículas pequeñas (núcleos) de la nueva fase que pueden crecer.

número atómico (Z). En un elemento químico, es el número de protones en el núcleo atómico.

número de coordinación. Número de átomos o iones vecinos más cercanos.

números cuánticos. Conjunto de cuatro números que se utilizan para etiquetar estados electrónicos posibles. Tres números cuánticos son enteros y especifican el tamaño, la forma y la orientación espacial de densidad de probabilidad de un electrón; el cuarto número designa la orientación del espín.

O

opaco. Impermeable a la transmisión de la luz como resultado de la absorción, reflexión y/o dispersión del haz incidente.

oxidación. Eliminación de uno o más electrones de un átomo, ion o molécula.

I*

panel sándwich. Tipo de compuesto estructural consistente en dos caras exteriores rígidas y resistentes que están separadas por un núcleo de material ligero.

paramagnetismo. Tipo de magnetismo relativamente débil resultante de la alineación independiente de dipolos atómicos (magnéticos) con un campo magnético aplicado.

parámetros de red. Combinación de longitudes de aristas y de ángulos interaxiales que define la geometría de la celda unitaria.

pasividad. Pérdida de reactividad química, en determinadas condiciones ambientales, por parte de algunos metales y aleaciones activas, generalmente debida a la formación de una película protectora.

perfil de concentración. Curva que resulta cuando se representa la concentración de una especie química en un material frente a la profundidad.

perlita. Microestructura bifásica presente en algunos aceros y fundiciones de hierro; es el resultado de la transformación de la austenita de composición eutectoide y consiste en capas (o *laminillas)* alternas de ferrita y cementita.

perlita fina. Perlita en que las capas alternas de ferrita y de cementita son relativamente delgadas.

perlita gruesa. Perlita en la que se alternan capas de ferrita y cementita relativamente gruesas.

permeabilidad (magnética, //). Constante de proporcionalidad entre campos *B* y *H.* El valor de la permeabilidad del vacío (//<!) es 1,257 x $10^{6}$-H/m.

permeabilidad magnética relativa (//,). Relación entre la permeabilidad magnética de algún medio y la del vacío.

permitividad (t). Constante de proporcionalidad entre el desplazamiento dieléctrico *D* y el campo eléctrico El valor de la permitividad del vacío $c_0$ es 8,85 $^{x}$ $I0^{12}$ F/m.

peso atómico (4). Promedio ponderado de las masas atómicas de los isótopos naturales de un átomo. Se puede expresar en términos de unidades atómicas de masa (base atómica), o en masa por mol de átomos.

peso molecular. Suma de los pesos atómicos de todos ios átomos en una molécula.

picaduras. Forma de corrosión muy localizada en la que se forman pequeños hoyos o agujeros, por lo general en dirección vertical.

pieza verde. Pieza de cerámica, formada por partículas agregadas, que se ha secado pero no ha sido cocida.

piezoeléctrico. Material dieléctrico en el que la polarización se induce por la aplicación de fuerzas externas.

plástico. Polímero orgánico sólido de alto peso molecular que tiene cierta rigidez estructural bajo carga y de uso común. También puede contener aditivos como cargas, plastificantes y retardantes de llama.

plastificantc. Aditivo de polímeros de bajo peso molecular que mejora la flexibilidad y la conformación y reduciendo la rigidez y la fragilidad, lo que produce una disminución de la temperatura de transición vitrea $T_x$.

polaridad directa. En una unión rectificadora /?-//, polaridad en la que la corriente fluye de manera que el flujo de electrones se produce en el lado *n* de la unión.

polaridad inversa. En una unión rectificadora *p-n*\ polaridad en la que la corriente fluye de manera que el flujo de electrones se produce en el lado *p* del diodo.

polarización (corrosión). Desplazamiento de un potencial de electrodo respecto a su valor de equilibrio como resultado del flujo de corriente.

polarización ***(P).*** Momento dipolar eléctrico total por unidad de volumen de material dieléctrico. Además, es una medida de la contribución de un material dieléctrico al desplazamiento dieléctrico total.

polarización (electrónica). En un átomo, es el desplazamiento del centro de la nube de electrones cargada negativamente con respecto al núcleo positivo inducido por un campo eléctrico.

polarización (iónica). Polarización resultante del desplazamiento de aniones y cationes en direcciones opuestas.

polarización (orientación). Polarización resultante de la alineación (por rotación) de los momentos dipolares eléctricos permanentes con un campo eléctrico aplicado.

polarización por activación. Condición en la que la velocidad de una reacción electroquímica se controla por la etapa más lenta en una secuencia de pasos que se producen en serie.

polarización por concentración. Condición en la que la velocidad de una reacción electroquímica está limitada por la velocidad de difusión en la solución.

policristalino. Material cristalino compuestos por más de un cristal o grano.

polietileno de peso molecular ultra-alto (UHMWPE). Polimero de polietileno que tiene un peso molecular extremadamente alto (aproximadamente 4 x $10^6$ g/mol). Las características distintivas de este material incluyen alta resistencia al impacto y a la abrasión, y bajo coeficiente de fricción.

polimerización por adición (o polimerización por reacción en cadena). Proceso por el cual las unidades monoméricas se unen, una por una, en forma de cadena, para crear una macromolécula polimèrica lineal.

polimerización por condensación (o reacción por etapas). Formación de macromoléculas poliméricas por una reacción intermolecular, por lo general con la producción de un subproducto de bajo peso molecular, como agua.

polímero. Compuesto de alto peso molecular (normalmente orgánico), cuya estructura se compone de cadenas de pequeñas unidades repetitivas.

polímero de cristal líquido (LCP). Grupo de materiales poliméricos que tienen extensas moléculas en forma de barra que, estructuralmente, no encajan en la clasificación tradicional de liquido, amorfo, cristalino o semicristalino. En estado fundido (o líquido), pueden llegar a alinearse en conformaciones altamente ordenadas (tipo cristal). Se utilizan en pantallas digitales y en gran variedad de aplicaciones en la industria electrónica y en equipos médicos.

polímero entrecruzado. Polímero en el que las cadenas moleculares lineales adyacentes están unidas en varias posiciones por enlaces covalentes.

polímero lineal. Polímero producido a partir de monómeros bifuncionales en el que cada molécula polimèrica se compone de unidades repetitivas unidas por sus extremos en una sola cadena.

polímero ramificado. Polímero que tiene una estructura molecular en la que las cadenas secundarias se extienden desde las cadenas principales primarias.

polímero reticulado. Un polímero producido a partir de monómeros multi funcionales que tienen tres o más enlaces covalentes activos, lo que resulta en la formación de moléculas tridimensionales.

polimorfismo. Capacidad de un material sólido de presentar más de una forma o estructura cristalina.

porcelana blanca. Producto cerámico a base de arcilla que adopta un color blanco tras la cocción a alta temperatura: en este grupo se incluyen la porcelana China y la loza o porcelana sanitaria.

porcentaje en átomos (%at). Especificación de concentración en base al número de moles (o átomos) de un elemento en particular con relación al número total de moles (o átomos) de todos los elementos de una aleación.

porcentaje en peso (% en peso). Especificación de la concentración en base al peso (o masa) de un elemento en particular en relación con el peso (o masa) total de la aleación.

posición octaédrica. Espacio vacío entre las esferas sólidas de un empaquetamiento de átomos o iones en el cual hay seis vecinos más cercanos. En estas posiciones, está circunscrito un octaedro (pirámide doble) por líneas trazadas a partir de los centros de las esferas adyacentes.

posición tetraèdrica. Espacio vacio entre átomos o iones de un empaquetamiento compacto para el cual hay cuatro posiciones vecinas.

prepreg (preimpregnado). Refuerzo de fibra continua preimpregnada con una resina de polímero parcialmente curada.

primera ley de Fick. F.I flujo de difusión es proporcional al gradiente de concentración. Esta relación se utiliza para estados de difusión en equilibrio.

principio de acción combinada. Suposición, generalmente acertada. de que se pueden conseguir nuevas propiedades, mejores propiedades, mejores combinaciones de propiedades y/o un mayor nivel de propiedades mediante una combinación adecuada de dos o más materiales distintos.

principio de exclusión de Paul¡. Postulado de que en un átomo individual, como máximo dos electrones, que necesariamente tienen espines opuestos, pueden ocupar el mismo estado.

productos estructurales de arcilla. Productos cerámicos hechos principalmente de arcilla que se utiliza en aplicaciones en las que la integridad estructural es importante (p. ej.. ladrillos, tejas, tuberías).

propiedad. Rasgo del material expresado en términos de la respuesta medida tras un estímulo determinado impuesto.

protección catódica. Método de prevención de la corrosión por el cual se suministran electrones a la estructura a proteger desde una fuente externa, como otro metal más reactivo o una fuente de alimentación de corriente continua.

puh ¡metalurgia (P/.M). Fabricación de piezas metálicas con formas intrincadas y precisas por compactación de polvos metálicos, seguida de un tratamiento térmico de densificación.

punto de deformación (vidrio). Temperatura máxima a la que el vidrio se fractura sin deformación plástica; corresponde a una viscosidad de. aproximadamente. 3 x 10" Pas.

punto de fusión (vidrio). Temperatura a la que la viscosidad de un material de vidrio es de 10 Pa s.

punto de recocido (vidrio). Temperatura a la que las tensiones residuales en un vidrio se eliminan en aproximadamente 15 minutos; corresponde a una viscosidad del vidrio de aproximadamente $10^{12}$ Pa s.

## Q

química molecular (polímero). Que afecta únicamente a la composición. no a la estructura de la unidad repetitiva.

## R

reacción eutèctica. Reacción en la que, tras el enfriamiento, una fase líquida se transforma isotérmica y reversiblemente en dos fases sólidas combinadas.

reacción eutectoide. Reacción en la que, tras el enfriamiento, una fase sólida se transforma isotérmica y reversiblemente en dos nuevas fases sólidas combinadas.

reacción peritéctica. Reacción en la que, por enfriamiento, un sólido y una fase líquida transforman isotérmica y reversiblemente a una fase sólida que tiene una composición diferente.

recocido. Término genérico utilizado para referirse a un tratamiento térmico en el que la microeslructura y, en consecuencia, las propiedades de un material se alteran. Generalmente, el *recocido* es un tratamiento térmico mediante el cual un metal previamente trabajados en frío se ablanda, por un mecanismo de recristalización,

recocido de regeneración. Para aleaciones férreas, austenización seguida de enfriamiento lento hasta temperatura ambiente.

recocido total. Recocido de productos previamente sometidos a trabajo en frío (generalmente aleaciones de acero en planchas o alambre) por debajo de la temperatura critica inferior (eutectoide).

recristalización. Formación de una nueva estructura cristalina, libre de tensiones, en un material previamente trabajado en frío; generalmente se consigue mediante un tratamiento térmico de recocido,

recuperación. Eliminación de una parte de la energía de deformación interna de un metal previamente trabajado en frío, generalmente mediante tratamiento térmico.

recuperación elástica. Deformación no permanente recuperada cuando cesa una tensión mecánica aplicada.

red. Disposición geométrica regular de puntos en un espacio cristalino,

reducción. Adición de uno o más electrones a un átomo, ion o molécula.

reflexión. Desviación de un haz de luz en la interfaz de dos medios,

refracción. Flexión de un haz de luz al pasar de un medio a otro; la velocidad de la luz es diferente en los dos medios.

refractario. Metal o cerámico que puede estar expuesto a temperaturas extremadamente altas sin deteriorarse rápidamente o sin fundirse.

refuerzo con fibras. Reforzar un material relativamente débil mediante la incorporación de una fase de fibras fuertes dentro de una matriz.

regla de la palanca. Expresión matemática, como en la Ecuación 11.1 b o la Ecuación 11.*2b,* por las que se pueden calcular las cantidades de fase relativas en una aleación de dos fases en equilibrio.

regla de las fases de Gibbs. Para un sistema en equilibrio, es una ecuación (Ecuación 11.16) que expresa la relación entre el número de fases presentes y el número de variables controlables externamente.

regla de las mezclas. Propiedades de una aleación o compuesto multifase determinadas como el promedio ponderado (generalmente en base al volumen) de las propiedades de los constituyentes individuales.

regla de Matthicssen. La resistividad eléctrica total de un metal es igual a la suma de las contribuciones dependientes de la temperatura, de las impurezas y del trabajo en frío.

relación de PilHng-Bcdworth (relación P-B). Proporción de volumen de óxido metálico y volumen de metal; se utiliza para predecir el grado de protección de un óxido metálico de oxidaciones posteriores.

relleno. Sustancia inerte añadida a un polímero para mejorar o modificar sus propiedades.

remanencia (inducción remanente. $B_r$). En un material ferromagnético o ferrimagnético, magnitud de la densidad de !lujo residual que queda cuando se elimina un campo magnético.

rcsilicncia. Capacidad de un material para absorber energía cuando se deforma elásticamente.

resistencia a fatiga. Máximo nivel de tensión que un material puede soportar, sin colapsar. para un número determinado de ciclos.

resistencia a flexión ($o_6$-). Tensión a la rotura en un ensayo de flexión,

resistencia a tracción *(RM,* <?",). Máxima tensión en ingeniería que puede soportar un material sin que se produzca fractura. A menudo se denomina *tensión máxima* o *resistencia máxima* a tracción.

resistencia especifica. Cociente entre resistencia a tracción y la densidad de un material.

resistencia máxima. *Véase* resistencia a tracción *(RM. $a_m$).*

resistividad *(p).* Recíproco de la conductividad eléctrica; medida de la resistencia de un material al paso de corriente eléctrica.

retardante de llama. En polímeros, aditivo que aumenta la resistencia a la inflamabilidad.

rigidez dieléctrica (de ruptura). Magnitud del campo eléctrico necesario para provocar el paso significativo de corriente a través de un material dieléctrico.

rotura. Fallo o colapso acompañado por una deformación plástica significativa; a menudo asociado a colapso por fluencia.

## S

saturado. Átomo de carbono que sólo participa en enlaces covalentes simples con otros cuatro átomos.

segmento de reparto. Línea horizontal construida a través de una región bifásica en un diagrama de fases binario; sus intersecciones con las fases limitantes en cada extremo representan las composiciones de equilibrio de las respectivas fases a la temperatura en cuestión.

segunda ley de Fick. La velocidad de variación de concentración es proporcional a la segunda derivada de la concentración. Esta relación se usa para estados de difusión no estacionarios.

semiconductor. Material no metálico que tiene una banda de valencia llena a 0 K y una banda de energía prohibida relativamente estrecha. La conductividad eléctrica a temperatura ambiente suele estar alrededor de entre $10^6$ y $10^4$ (Q m) '.

semiconductor de tipo *n.* Semiconductor para el cual los portadores de carga predominantes, responsables de la conducción eléctrica, son electrones. Generalmente, los átomos de impurezas donantes proporcionan exceso de electrones.

semiconductor de tipo *p.* Semiconductor para el cual los principales portadores de carga responsables de la conducción eléctrica son huecos. Normalmente, los átomos de impurezas aceptares provocan un exceso de huecos.

semiconductor extrínseco. Material semiconductor para el cual el comportamiento eléctrico se determina por las impurezas.

semiconductor intrínseco. Material semiconductor para el cual el comportamiento eléctrico es característico del material puro, en el que la conductividad eléctrica depende sólo de la temperatura y del intervalo prohibido de energía *(gap).*

scmipila estándar. Celda electroquímica que consiste en un metal puro, sumergido en una solución acuosa 1 M de sus iones, que está acoplado eléctricamente al electrodo de hidrógeno estándar.

sensibilización por soldadura. Corrosión intergranular que se produce en regiones adyacentes a la soldadura de algunos aceros inoxidables.

serie de fuerzas electromotrices (lem). Relación ordenada de elementos metálicos según sus potenciales electroquímicos de células estándar.

serie galvánica. Clasificación de metales y aleaciones según su reactividad electroquímica en agua de mar.

sindiotáctico. Configuración de una cadena polimèrica (estereoisómero) en la que las posiciones de los grupos secundarios se alternan regularmente en lados opuestos de la cadena.

sinterización. Coalescencia de partículas de un agregado en polvo por difusión que se lleva a cabo a temperatura elevada.

sistema. Hay dos significados posibles: (1) cuerpo especifico del material a considerar y (2) serie de aleaciones posibles que constan de los mismos componentes.

sistema cristalino. Esquema por el cual se clasifican las estructuras cristalinas de acuerdo con la geometria de la celda unitaria. Esta geometría se especifica en términos de las relaciones entre las longitudes de las aristas y los ángulos interaxiales. Hay siete sistemas cristalinos diferentes.

sistema de deslizamiento. Combinación de un plano cristalográfico y, dentro de ese plano, una dirección cristalográfica a lo largo de la cual se produce el deslizamiento (es decir, el movimiento de la dislocación),

sistemas microclectromecánicos (MEMS). Gran cantidad de dispositivos mecánicos en miniatura que se integran con elementos eléctricos sobre un sustrato de silicio. Los componentes mecánicos actúan como microsensores y microactuadores y están en la forma de vigas, engranajes, motores y membranas. En respuesta a los estímulos de los microsensores, los elementos eléctricos adoptan decisiones que afectan directamente a los dispositivos microactuadores.

sobrecalentamiento. Calentamiento por encima de la temperatura de transición de fase sin que se produzca transformación.

sobreenvejecimiento (sobremaduración). Durante el endurecimiento por precipitación, es el envejecimiento o sobremaduración más allá del punto en que la fuerza y la dureza están en sus valores máximos,

sobremaduración. Véase sobrcenvejecimicnto.

soldadura. Técnica de unión de metales en la que se produce fusión real de material en las proximidades de la zona de unión. Se puede utilizar metal de relleno para facilitar el proceso.

soldadura blanda. Técnica de unión de metales que utiliza una aleación metálica de relleno cuya temperatura de fusión es inferior a aproximadamente 425 °C.

soldadura fuerte. Técnica de unión de metales que utiliza una aleación metálica de relleno fundida cuya temperatura de fusión es aproximadamente superior a 425 °C.

solución sólida. Fase cristalina homogénea que contiene dos o más especies químicas. Las soluciones sólidas pueden ser sustitucionalcs o intersticiales.

solución sólida intermedia. Solución sólida o fase que tiene un intervalo de composición determinado y que no se extiende hasta ninguno de los componentes puros del sistema.

solución sólida intersticial. Solución sólida en la que átomos de soluto relativamente pequeños ocupan posiciones intersticiales entre los átomos de disolvente de la red matriz.

solución sólida sustitucional. Solución sólida en la que los átomos de soluto reemplazan o sustituyen a los átomos de la red inicial.

solución sólida terminal. Solución sólida que existe por encima del límite de composición indicado en un diagrama de fases binario.

soluto. Componente o elemento presente en una solución en una concentración menor. Se disuelve en el disolvente.

subenfriamiento. Enfriamiento por debajo de la temperatura de transición de fase sin que se produzca transformación.

superconductividad. Fenómeno observado en algunos materiales: desaparición de la resistividad eléctrica a temperaturas próximas a 0 K.

susceptibilidad magnética (/″,)■ Constante de proporcionalidad entre la magnetización A/ y la intensidad del campo magnético //.

T

tabla periódica. Disposición de los elementos químicos ordenados por número atómico creciente, de acuerdo con la variación periódica en la estructura electrónica. Los elementos no metálicos están colocados en la parte derecha de la tabla.

tamaño de grano. Diámetro medio de grano, determinado a partir de una sección transversal aleatoria.

temperatura crítica inferior. En una aleación de acero, la temperatura debajo de la cual, en condiciones de equilibrio, todos austenita tiene transformado en fases de ferrila y cementila.

temperatura crítica superior. En una aleación de acero, temperatura minima por encima de la cual, en condiciones de equilibrio, sólo está presente la austenita.

temperatura de Curie ($T_c$). Temperatura por encima de la cual un material ferromagnètico o ferrimagnético se convierte en paramagnético.

temperatura de fusión. Temperatura a la que. por calentamiento, una fase sólida (y cristalina) se transforma en un liquido.

temperatura de recristalización. En una determinada aleación, la temperatura minima a la que se produce la recristalización completa en, aproximadamente. 1 h.

temperatura de transición vitrea (T″). Temperatura a la que. tras el enfriamiento, un líquido subenfriado cerámico o polimèrico se transforma en un sólido vitreo rígido.

templabilidad. Medida de la profundidad a la que una determinada aleación férrea puede ser endurecida por la formación de martensila cuando el material se enfria rápidamente desde una temperatura por encima de la temperatura crítica superior.

temple térmico (vidrio). Incremento de la resistencia de una pieza de vidrio por la introducción de tensiones residuales de compresión a través de la superficie exterior mediante un tratamiento térmico adecuado.

tenacidad. Característica mecánica que puede ser expresada en tres contextos: ( I ) medida de la resistencia de un material a fracturarse cuando contiene una grieta (u otro defecto concentrador de tensiones); (2) capacidad de un material para absorber energia y deformarse plásticamente antes de romper; y (3) superficie total bajo la curva de tensión-deformación ingenicril de un material sometido a tracción hasta ruptura.

tenacidad a fractura Medida de la resistencia de un material a fracturarse cuando está presente una grieta.

tenacidad a fractura en deformación plana (A/,). En condición de deformación plana, es la medida de la resistencia de un material a la fractura cuando está presente una grieta.

tensión de cizalla (r). Carga instantánea de cizalladura aplicada dividida por el área de la sección transversal inicial a través de la cual se aplica la carga.

tensión de diseño (ffj. Producto del nivel de tensión calculado (según la carga máxima estimada) y un factor de diseño (que tiene un valor mayor que la unidad). Se utiliza como protección al fallo inesperado.

tensión de seguridad (<$r_M$). Tensión de diseño; en metales dúctiles, es el límite elástico dividido por un factor de seguridad.

tensión ingenieril *(a).* Carga instantánea aplicada a una muestra dividida por el área de su sección transversal antes de cualquier deformación.

tensión residual. Tensión que persiste en un material libre de fuerzas externas o gradientes de temperatura.

tensión térmica. Tensión residual introducida dentro de un cueipo como resultado de una variación de temperatura.

tensión verdadera ($a_T$). Carga instantánea aplicada dividida por el área transversal instantánea de una muestra.

termocstablc (polímero). Material polimerico que. una vez curado (o endurecido) por reacción química, no se ablanda ni se derrite por calentamientos posteriores.

termofluencia. Deformación permanente dependiente del tiempo que se produce bajo tensión; para la mayoría de los materiales es importante solamente a temperaturas elevadas.

termoplàstico (polímero). Material polimèrico scmicristalino que se ablanda cuando se calienta y endurece al enfriarse. Mientras está en estado de ablandamiento, se puede conformar por moldeo o extrusión.

trabajo en caliente. Operación de conformado de metales que se realiza por encima de la temperatura de recristalización del metal.

trabajo en frío. Deformación plástica de un metal a temperatura por debajo de la de recristalización.

trans. En polímeros, prefijo que indica un tipo de estructura molecular. En algunos átomos de carbono insaturados dentro de una unidad repetitiva de la cadena, los átomos o grupos laterales se sitúan a un lado del doble enlace, o en la situación opuesta en posición de rotación a 180°. En una estructura trans, dos de estos grupos laterales dentro de la misma unidad repetitiva, se colocan en lados opuestos (p. ej., /?ww-isopreno).

transformación activada térmicamente. Reacción que depende de las fluctuaciones térmicas atómicas; los átomos que tienen energías mayores que la energía de activación pueden reaccionar o transformar espontáneamente.

transformación atérmica. Reacción no activada térmicamente, y por lo general sin difusión, como la transformación martensitica. Normalmente, esta transformación se produce a gran velocidad (es decir, es independiente del tiempo), y la extensión de la reacción depende de la temperatura.

transformación congruente. Transformación de una fase a otra con la misma composición.

transformación de fase. Variación en el número y/o el carácter de las fases que constituyen la microestructura de una aleación.

transición dúctil a frágil. Transición de comportamiento dúctil a frágil por una disminución de la temperatura que presentan algunas aleaciones de acero de baja resistencia (BCC); el intervalo de temperatura en el cual se produce la transición se determina por ensayos de impacto Charpy e Izod.

transistor de unión. Dispositivo semiconductor compuesto de uniones *n-p-n* o*p-n-p,* utilizado para amplificar una señal eléctrica.

translúcido. Que tiene la propiedad de transmitir la luz sólo de manera difusa; los objetos vistos a través de un medio traslúcido no son claramente distinguibles.

transparente. Que tiene la propiedad de transmisión de luz con relativamente poca absorción, reflexión y dispersión, de manera que los objetos vistos a través de un medio transparente pueden ser distinguidos fácilmente.

tratamiento térmico de precipitación. Tratamiento térmico utilizado para precipitar una nueva fase en una solución sólida sobresaturada. Si provoca endurecimiento por precipitación, se denomina *envejecimiento o maduración artificial.*

tratamiento térmico de solución. Proceso en el que se forma una solución sólida por disolución de partículas de precipitado. A menudo, la solución sólida está sobresaturada y es metaestable en condiciones ambientales como resultado de un enfriamiento rápido desde una temperatura elevada.

trefilado (metales). Técnica de conformación utilizada para la fabricación de alambre y tubo metálicos. La deformación se lleva a cabo tirando del material a través de un troquel por medio de una fuerza de tracción aplicada en el lado de salida.

trefilado (polímeros). Técnica de deformación en la que las fibras de polimero son reforzadas por elongación.

trifuncional. Designación de monómeros que pueden reaccionar para formar tres enlaces covalenti» con otros monómeros.

## Ll

unidad de masa atómica (unía). Medida de la masa atómica; 1/12 de la masa de un átomo de $C^{1-}$.

unidad repetitiva. Unidad estructural fundamental en una cadena polimerica. Una molécula de polímero se compone de un gran número de unidades repetitivas unidas entre sí.

unión rectificadora. Unión *p-n* semiconductora que conduce un flujo de coniente en una dirección y es altamente resistiva en la dirección contraria.

## V

vacante. Lugar de la red. normalmente ocupado, en el cual no se encuentra ningún átomo ni ion.

vector de Burgers (b). Vector que indica la magnitud y dirección de la distorsión de la red asociada a una dislocación.

velocidad de penetración de la corrosión (VPC). Pérdida de espesor de material por unidad de tiempo como resultado de la corrosión; generalmente expresada en términos de milésimas de pulgada por año o milímetros por año.

velocidad de transformación. Recíproco del tiempo necesario para que una reacción se produzca hasta la mitad de su realización.

\ ibración atómica. Vibración de un átomo alrededor de su posición normal en una sustancia.

vida a fatiga (.¥,). Número total de ciclos de tensión que provocan fallo por fatiga a una amplitud de tensión determinada.

viscoelasticidad. Tipo de deformación que representa las características mecánicas de flujo viscoso y deformación elástica.

viscosidad (//). Relación entre la magnitud de una tensión de cizalla aplicada y el gradiente de velocidad que se produce, es decir, medida de la resistencia de un material no cristalino a la deformación permanente.

vitrificación. En un sólido cerámico, formación de una fase líquida que. al enfriarse, se convierte en un sólido vitreo.

vitroccrámica. Material cerámico cristalino de grano fino formado como un vidrio y cristalizado posteriormente.

vulcanización. En materiales clastomcricos o en gomas, reacción química irreversible entre el azufre y otro agente en la que se forman reticulaciones entre las cadenas moleculares. Mejora c) módulo de elasticidad y la resistencia de los productos de caucho.

## W

whisker. Monocristal muy delgado, de gran perfección, con una relación longitud'diámetro extremadamente grande. Se utilizan como fase de refuerzo en algunos compuestos.

# Respuestas a problemas seleccionados

## Capítulo 2

2.3 (a) 1,66 X $10^{24}$-g/uma;
(b) 6,022 X $1O^{23}$ átomos/g mol

2.14

/ 4 \ ·'('(-"

'-°= u!

L ___ _ A / A \ nB / | K / A \ nB /

0

2.15 (c) $r_0$ = 0,279 nm, £$_0$ = 4,57- eV

2.22 70,2% para $TiO_2$; 2,2% para InSb

## Capítulo 3

3.4 000. 100, 110.010,001, 101, in,on,Uo.

3.11 Dirección 1: [012]

3.13 Dirección/1: [01I]
Dirección *C:* [112]

3.14 Dirección *B:* [232]
Dirección D: [136]

3.15 (b) [TIO], [T10] y [lio]

3.17 Dirección/L| 1011]

3.23 Plano Z?: (1 12) o (112)

3.24 Plano *A:* (322)

3.25 Plano#: (221)_

3.26 (c) [010] o [010]

3.28 (b) (1010)

## Capítulo 4

4.1 $K_c$ = 6,62 X $10^{29}$-n?

4.7 *R* = 0,136 nm

4.10 (a) = 1,40 X $10^{28}$-$m^3$;
(b) *a* = 0,323 nm. *c* = 0.515 nm

4.13 Metal B: cúbica centrada en las caras

4.15 (a) *n* — 8,0 átomos/celda unitaria;
(b) *p* = 4,96 g/$cm^3$

4.18 $V_c$ = 8,08 X $10^2$-$nm^3$

4.25 FEA = 0,73

4.26 (a) FCC; (b) tetracdricas; (c) la mitad

4.27 (a) tetraédrica; (b) todas

4.32 (a) *a* = 0.421 nm; (b) *a* = 0.424 nm

4.34 /;(calculada) = 3,80 g/$cm^3$;
/?(medida) = 3,80 g/$cm^3$

4.36 (a) *p* = 4,21 g/$cm^3$

4.38 Cloruro de cesio

4.40 FEA = 0,755

4.42 FEA = 0.684

4.48 (a) /?2,000 = " g/$cm^3$,p, = 2,301 g/$cm^3$;
(b) % cristalinidad = 87,9%

4.51 (a) (010)y(T00)

4.55 (a) DL $_{100}$ = ——
2/?V2

4.56 (b) $DL_{1"}$(W) = 3.65 X lO'$m^{1}$-

4.57 (a) DPm = ----------
2/?$^2$V3

4.58 (b) $DP_{I1"}$(V) = 1.522 X IO''$m^2$-

4.61 20 = 81,24°

4.62 í/0,2862 = $_{0"}$ nm

4.64 (a) í/$_{32l}$ = 0,1520 nm;
(b) /? = 0,2463 nm

4.66 í/||$_0$ = 0,2012 nm, *a* = 0,2845 nm

## Capítulo 5

5.3 *GP* = 23 760

5.5 (a) $M_n$ = 33 040 g/mol; (c) *GP = 785*

5.8 (a) $C_{c1}$ = 29,0 % en peso

5.9 ¿ = 1254 nm; *r* = 15,4 nm

5.16 8530 unidades repetitivas de estireno y butadieno

5.18 Propileno

5.21 /(isoprcno) = 0.88,/(isobutileno) = 0,12

## Capítulo 6

6.1 $N_v/N$ = 4,3 X $10^5$-

6.3 (2v = 0,75 cV/átomo

6.5 jV,ZV = 4,03 X $10^6$-

6.10 Para FCC, *r* = 0.4*IR*

6.12 (a) vacantes $O^2$ ; una vacante de $O^2$ por cada dos iones de Li* añadido.

6.15 $C'_{Zn}$ = 29,4 %at, $C'_{Cu}$ = 70,6 %at.

6.16 Cph = 10.0 % en peso, $C_{Sn}$ = 90,0 % en peso

6.18 $C'_{Sn}$ = 71,9 %at, $C_n$ = 28,1 %at

6.22 $N_M$ = 6.05 X $10^{28}$ átomos/m'
6.25 $a$ = 0,289 nm
6.28 $N_{Au}$ = 3,36 X $10^{21}$ átomos/$cm^3$
6.32 $C_{Nb}$ = 35,2 % en peso
6.40 (a) $d$ = 0,066 mm
6.42 (b) «| = 198300 granos/$cm^2$
6.D1 $C_{Li}$ = 2,06 % en peso

## Capítulo 7

7.6 A/ = 3,2 X $10^{3-}$ kg/h
7.8 Z) = 4,23 X 10″ nr/s
7.11 $t$ = 19,7 h
7.15 $t$ = 40 h
7.18 71152 = ⁻ K(879°C)
7.21 (a) $Q_d$ = 252,4 kJ/mol,
$D_o$ = 2,2 X $10^{5-}$ $m^2$/s;
(b) $D$ = 5,4 X $10^{15-}$ nr/s
7.24 71051 =⁻ K(778°C)
7.29 x = 1,52 mm
7.33 $t_p$ = 47.4 min
7.1) No es posible

## Capítulo 8

8.4 $/_0$ = 257 mm
8.7 (a) $F$ = 91000N
(b) / = 120,29 mm
8.10 A/ = 0,0525 mm

843 = — 1A + + I)Z* —
″ / A + / A y″+2>′n-″)
\ nB I \ nB )

8.15 (a) A/ = 0,47 mm
(b) AJ = — 1,5 X 10“2 mm
disminuye
8.16 $F$ = 32 500 N
8.17 v ⁼ 0,280
8.19 $E$= 170,5 GPa
8.22 (a) AZ = 0,075 mm
(b) Aí/= —3 X 10“'mm
8.24 Acero
8.27 (a) De ambos tipos, elástica y plástica;
(b) AZ = 0,39 mm
8.29 (b) $E$ = 62,5 GPa
(c) a,. = 285 MPa
(d) $RM$ = 370 MPa
(e) %A = 16%;
(f) (/, = 6,5 X $10^5$J/$m^3$
8.36 Figura 8.12: £/, = 3,32 X $10^5$ J/$m^3$
Figura 8.22: (/, = 4.0 X $10^5$ J/$m^3$
8.38 <$r_y$ = 394 MPa
8.42 ($_T$= 0,237
8.44 $a_T$= 440 MPa
8.46 Tenacidad = 3,65 X I0$^9$ J/$m^3$
8.48 $n$ = 0,136
8.50 (a) € (elástica) = 0,00226,
í (plástica)« 0,00774;
(b) /, = 463,6 mm
8.52 (a) 125 HB (70 HRB)
8.57 Figura 8.12: <$r_w$ = 125 MPa,
Figura 8.22: = 200 MPa
8.2 (a) Ax = 1,9 mm; (b) $a$ = 26,44 MPa

## Capítulo 9

9.9 Cu: |b| = 0.2555 nm. Mo: |b| = 0.2725 nm;
9.11 eos A eos = 0,408
9.13 (b) $r_{cres}$ = 0,74 MPa
9.14 $r_{crss}$ = 0.57 MPa_
9.15 Para (111)- [101]: <$T_y$ = 5,39 MPa
9.24 $d$ = 1.5 X $10^{2-}$mm
9.25 $d$ = 6.9 X 10 $^3$mm
9.28 $r_{(/}$=9,17inm
9.30 $r_0$ = 10,6 mm
9.32 $r_{cnx}$ = 20.2 MPa
9.37 (b) /=10 min
9.38 (b) $d$ = 0,085 mm
9.1) Es posible
9.6 Trabajo en frío, entre 21 y 23 %CW (hasta que ¿/'$_0$ = 12.8 mm), recocido y trabajo en frío hasta alcanzar un diámetro final de 11,3 mm.

## Capítulo 10

10.1 rr„, = 2452 MPa
10.3 i7$_c$ = 16,2 MPa
10.6 No se producirá rotura
10.8 = 24 mm
10.10 No se podrá detectar porque a < 4,1 mm
10.12 (b) —105 °C (168 K); (c)-95 °C (178 K)
10.14 (a) = 275 MPa, = - 175 MPa;
(b) $R$ = 0.64⁻;
(c) íT, = 450 MPa
10.16 $N_f a$ 1 X $10^5$ ciclos
10.18 (b) 5 = 250 MPa; (c) 2 X $10^6$ ciclos
10.19 (a) r = 130MPa;(c)t= 195 MPa
10.21 (a) $t$ = 120 min; (c) / = 222 h
10.27 Ar/Ar = 7,0x 10 $^3$ min $^{1-}$
10.28 AZ = 22,4 mm
10.30 $t_r$ = 600 h
10.32 650 °C (923 K): $n$ = 11,2, 730 °C (1003 K): $n$ = 11,2, 815 °C (1088 K): $n$ = 8,7. 925 °C (1198 K):/; = 7,8
10.33 (a) = 480000 J.'mol
10.35 4 = 0,118 s⁻′
10.1) 4 $T$ — 991 K(718°C)
10.1) 6 En 5 años: $a$ = *260* MPa

## Capítulo 11

11.1 (a) $m_{,}$ = 5022 g;
(b) $C!$ = 64 % en peso de azúcar;
(c) /?$J_v$ = 2355 g

11.5 (a) La presión debe alcanzar, aproximadamente. 570 atm (57741 kPa).

11.8 (a) $c$ + ///: $C_t$ = 87 % Zn en peso-13 % Cu en peso, $C_{,_l}$ = 97 % Zn en peso-3 % Cu en peso;
(c) Líquido; $C!$ = 55 % Ag en peso Ag-45 % Cu en peso;
(e) /? + y, $C_{fl}$ = 49 % Zn en peso-51 % Cu en peso. $C_7$ 58 % Zn en peso-42 % Cu en peso;
(g) a; C63,8% = ″ Ni en peso-36,2% Cu en peso

11.9 No es posible

11.12 (a) $T$ = 560 °C (833 K).
(b) $C_{<t}$ = 21 % Pb en peso-79 % Mg en peso;
(c) f = 465 °C (738 K).
(d) $C[$ = 67 % Pb en peso-33 % Mg en peso

11.14 (a) W; = 0,70, = 0,30;
(c) $W_L$ = 1,0;
(c) «;0.44 =,-0.56, «';
(g) «^=1,0

11.15 (a) $T$ = 295 °C (568 K)

11.18 (a) F = 270 °C (543 K.)
(b) $C_a$ = 15% Sn en peso; $C!$ = 43% Sn en peso

11.19 $C$90% = ″ A en peso-10% B en peso; $C_p$ = 20.2% A en peso-79,8% B en peso

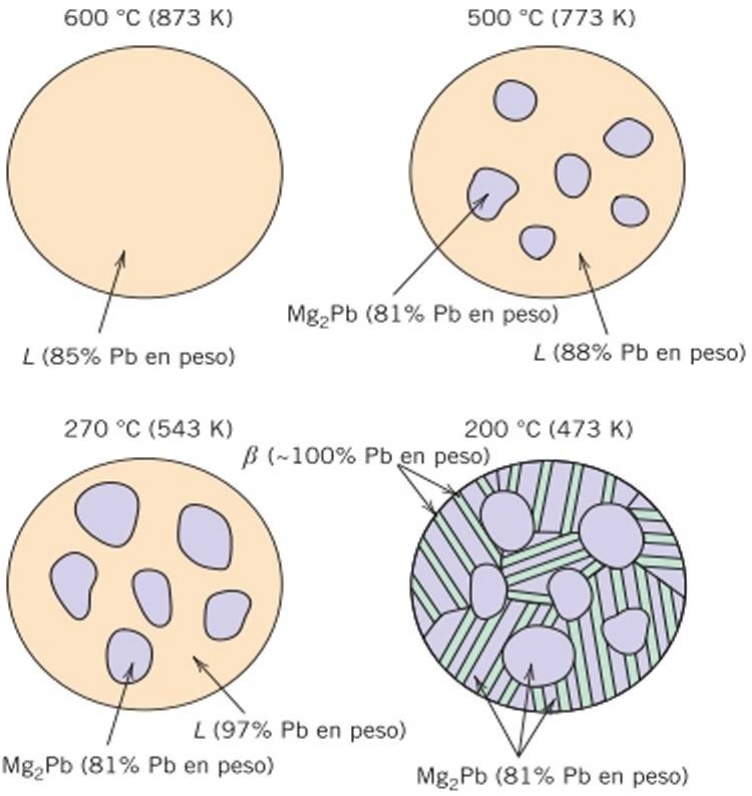
11.21 No es posible

11.24 (a) ^ = 0,70,^ = 030

11.30 Es posible

11.33 $C_o$ = 81,6% Sn en peso-18,4% Pb en peso

11.35 A continuación se muestran los esquemas de las microestructuras indicadas.




11.42 Eutécticos: (1)12% Nd en peso. 632 °C (905 K), £ -> Al + AI″$Nd_3$; (2) 97% Nd en peso, 635 °C (908 K),£->AlN$d_3$ + Nd;
Punto de fusión congruente; 73 % Nd en peso, 1460 °C (1733 &),£—> ALNd
Peritécticos: (1) 59% Nd en peso, 1235 °C (1508 K), $L$ + ALNd -» AI″$Nd_3$; (2) 84% Nd en peso. 940 °C (613 K). $L$ + ALNd -> AlNd; (3) 91% Nd en peso. 795 °C (1068 K), $L$ + AlNd -> AIN$d_2$; (4) 94% Nd en peso. 675 °C (948 K), $L$ + AlNd, -> AIN$d_3$.
No hay eutectoides.

11.45 En el punto$B,F$ = 2

11.48 $C_o$ = 0.42% C en peso

11.51 (a) ferrita a;
(b) 2,27 kg de ferrita, 0,23 kg de $Fe_3C$;
(c) 0,38 kg de ferrita proeutectoide, 2.12 kg de perlita

11.53 $C_o$ = 0,55 % C en peso

11.55 C! = 0,61 %C en peso

11.58 No es posible

11.61 Hay dos soluciones posibles: $C_o$ = 1,2% C en peso y 0,70% C en peso

11.64 HB (aleación) = 128

11.66 (a) 7|cutcctoidc) = 650 °C
(b) ferrita;
(c) ^ = 0,65, «; = 0.35

## Capítulo 12

12.3 r* =1,31 nm

12.6 $i$ = 305 s

12.8 r = 4,96 X $10^3$-min-'

12.10 $y$ = 0,52

12.11 (c) 103 días

12.15 (b) 265 HB (27 HRC)

12.18 (a) 50% perlita gruesa y 50% martensita;
(d) 100% martensita;
(e) 0% bainita y 60% martensita;
(g) 100% perlita fina

12.20 (a) martensita;
(c) bainita;
(e) ferrita, perlita media, bainita y martensita;
(g) ferrita proeutectoide. perlita y martensita

12.23 (a) martensita

12.27 (a) martensita;
(c) martensita. ferrita proeutectoide y bainita

12.36 (b) 180 HB (87 HRB); (g) 265 HB (27 HRC)

12.38 (c) $RM$ = 915 MPa

12.39 (a) Enfriamiento rápido hasta, aproximadamente. 675 °C (948 K), mantenimiento durante 200 s al menos y enfriamiento hasta temperatura ambiente.

12.1)1 No es posible

12.D5 Revenido entre 400 y 450 °C (673 y 723 K) durante I h

## Capítulo 73

13.4 $r_{Gr}$= 10.4 %vol

## Capítulo 14

14.2 (a) 8,1% de vacantes $Mg^{2*}$
14.3 (a) C = 45.9% $A1_2O_3$ en peso-54.1% $SiO_2$ en peso
14.5 *p,* = 0.39 nm
14.8 *R* = 4,26 !nm
14.9 $F_Z$= 9533 N
14.12 (a) £342 = ″ GPa
(b) *E* = 280 GPa
14.14 (b) *P* — 0,19
14.19 (a) 72000 = ⁻ °C (2273 K)
14.21 (a) W0,71 = _,'; (C) $W_L$ = 0,73
14.22 (b) *T*~ 2800 °C (3073 K); MgO puro

## Capítulo 15

15.6 £,.(10) = 4,3 MPa
15.17 *RM* =41 MPa
15.25 Fracción de lugares vulcanizados = 0.187
15.27 Fracción de entrecruzamientos por unidad repetitiva = 0,470

## Capítulo 16

16.2 = 31,2 W/m⁻K; $A^-_{min}$ = 28,75 W/m K
16.6 $r_{(.}$ = 28,75 MPa
16.9 Es posible
16.10 $E_f$ = 70.4 GPa
*E*2,79 = ″ GPa
16.13 (a) *F/F*23,4 = ″;
(b) *F,* = 42 773 N
$F_m$ = 1827 N
(c) <7, = 438 MPa
$o_m$ = 8,03 MPa
(d) 6= 3,35 x $10^{3-}$
16.15 <7*, 633⁻ MPa
16.17 <7*/= 1340 MPa
16.26 (b) $£_d$ = 69,1 GPa
D2 Carbono (módulo estándar PAN) y aramida
D3 No es posible

## Capítulo 17

17.9 (a) Como mínimo 885 °C(1158 K)
17.10 (b) Como mínimo 815 °C (1088 K)
17.24 (b) $Cv_{i_s}$ = 364 000 J/mol
17.38 (a) dimetil tereftalato = 15,183 kg
(b) pol¡(tereftalato de etileno) = 47,008 kg
D5 Diámetro máximo = 83 mm
D6 Diámetro máximo = 75 mm
17.1)10 Calentar entre 3 y 10 h a 149 °C (422 K), o entre 35 y 500 ha 121 °C (394 K)

## Capítulo 18

18.4 (a) AC= -0,034 V;
(b) $Fe^{2+}$ + Cd -»Fe + $Cd^{2+}$
18.6 [$Pb^2$2,3 = [⁻ X $JO^{2-}$ M
18.11 *t* = 11 años
18.16 (a) /8,03 = ⁻ X $10^{14-}$ mol/$cm^{2-}$s;
(b) $V_c$ = 0,019⁻ V
18.27 Sn: relación P-B = 1,33; protectora

## Capítulo 19

19.2 *d* = 1,88 mm
19.5 (a) £ = 1,7 X $10^{3-}$ Q; (b) / = 29,4 A;
(c) *J*= 1,5 X $10^6$A/$m^2$;
(d) % = 2,5 X $10^{2-}$V/m
19.11 (a) *n* = 1,25 X $10^{29}$ $m^{3-}$;
(b) 1.48 electrones libres/átomo
19.14 (a) $p_0$ = 1,58 X $10^{8-}$í2 m,
*a* = 6,5 X 10 $^{11}$ (Qm)/°C;
(b) *A* = 1,18 X $10^{6-}$Q m;
(c) *p* = 4,25 X $10^{-*}$ Qm
19.16 <7 = 10,91 X $10^6$(Qm)⁻'
19.18 (a) ParaSi, 1,40 X $10^{12-}$; para Ge, 1,13 X $10^{9-}$
19.25 *o* = 0,082 (ílm)$^{1-}$
19.29 (a) // = 1,44 X I()$^{l6}$$m^{3-}$;
(b) extrínseco tipo *p*
19.31 $p_e$ = 0,50 $m^2$/V-s;/<* = 0,02 nr/V-s
19.33 <7 = 61,6 (Qm)$^{1-}$
19.37 /7= 224 (Qm)$^{1-}$
19.39 <7= 240 (Q m)⁻'
19.42 *B.* = 0,53 tesla
19.49 / = 1,6 mm
19.53 p, = 2,26X $10^{30}$-C m
19.55 (a) K= 19,8 V;
(b) K=98,9V;
(e) *P* = 2,00 X $10^{7-}$C/nr
19.58 Fracción de €$_r$ debido *i*\ *P,* = 0,67
D2 <7 = 2,44 X $10^7$(Qm)⁻'
19.D3 Es posible; 23% en peso < $C_{Nl}$ < 32,5% en peso

## Capítulo 20

20.2 7}= 49°C (322 K)
20.4 (a) $c_v$= 139 J/kg K;
(b) $c_v$ = 923 J/kg K
20.7 A/ = -9,2 mm
20.13 7} = 129,5 °C (402,5 K)
20.14 (b) *dQ/dt* = 9,3 X 10* J/h
20.21 ¿(superior) = 26,4 W/m · K
20.25 (a) /7 = - 150 MPa; compresión
20.26 $F_z$= 39 °C (312 K)
20.27 A</= 0.0251 mm
20.DI 7} = 42,2 °C (315,2 K)
20.1)4 Vitrocerámica: \$T_f$ = 317°C (590 K)

## Capítulo 21

21.1 (a) *H* = 10 000 A-espiras/m;
(b) $£_0$ = 1,257 X $10^{2-}$tesla;
(c) £» 1.257 x $10^{2-}$ tesla;
(d) A/ =1,81 A/m

21.5 (a) $\mu_i$ = 1,2732 X $10^{6}$-H/m;
(b) $_{Z}12 =_{1''}$ X $10^{3}$-
21.7 (a) = 1.45 X $10^{6}$A/m
21.13 4.6 magnetones de Bohr/ion Mn- *
21.19 (h) 3″,- X $10^{3}$- H/m,/x2387 = ■″;
(c) /í(máx)« 8,70 X $10^{3}$- H/m
21.21 (b) (i)/z = 1,10 X $10^{-}$* H/m,
(¡¡¡)/8750:=,″
21.25 Af, = 1,69 X $10^{6}$A/m
21.28 (a) 3,0 K: 1,9 X $10^{4}$A/m;
(b) 1,14 K

## *Capítulo 22*

22.7 v = 2.09 x $10^{8}$m/s
22.8 Sílice fundida: 2,13; vidrio sosa-cal: 2,34
22.9 Vidrio de borosilieato: $\epsilon_r$ = 2.16; polipropileno: <. = 2,22
22.16 /y/$'_o$ = O,8l
22.18 / = 67,3 mm
22.27 AE= 1,78 eV

dice

Los números en *cursiva* se refieren al glosario.


**A**

Abrasivos, *867*
Absorbancia, 789
Absorción de luz:
  en metales, 790-791
  en no metales, 791 -792
Aceite, como medio de temple. 599
Aceptores, 698
Acero(s), 366. *Véase también* Aceros inoxidables
  al carbono. 406. 433,434, *867*
  altos en carbono. 434.437-438
  bajos en carbono. 434-435
  clasificación, 406, 434
  coeficiente de Poisson, 214
  comportamiento a fatiga (1045), 308
  conductividad eléctrica. 688
  costes. 857-858
  de alta resistencia y baja aleación (HSLA), 435, #67
  energía de impacto. 303
  eutectoide. desarrollo de microestructuras, 366 368
  galvanizado, 455, 665
  limite elástico, resistencia a tracción y ductilidad (1020), 225
  medios en carbono. 436—437
  módulos elástico y de cizalla. 214
  para herramientas, 437
  propiedades magnéticas, 772
  propiedades como alambres (refuerzo con fibras). 556
  propiedades térmicas, 738
  resumen de tipos, 434-439
  sistema de denominación AIS1/SAE, 436-437
  tenacidad de fractura en deformación plana, 296, 841
  tratamientos térmicos, 593-603
Aceros inoxidables, 438-439, *867. Véase también* Aleaciones férricas
  austeniticos. 438-439
  automóvil de, 638
  composiciones, propiedades, y aplicaciones. 438
  conductividad eléctrica. 688
  endurecibles por precipitación, 438
  fcrríticos, 438, 439
  martensiticos, 438, 439
  pasividad. 655
  propiedades térmicas. 738
  resistencia a la fluencia. 321
  sensibilización por soldadura. 659, 660
Acetato de polivinilo, unidad repetitiva, estructura. 865
Acetileno. 119
Ácido acético. 120
Ácido adipico (estructura), 625
Ácido poli láctico, 814, 823
Ácidos (orgánicos), 120
Acrílicos, *véase* Poli(metacrilato de metilo) (PMMA)
Acrilonitrilo, *véase* Poliacrilonitrilo (PAN)
Acronitrilo-butadicno. caucho. 524
Acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS). 521
Actuador. 12,485
Adhesivos. 526, *867*
  y enlaces secundarios, 39
Aditivos, polímero, 625-627, 633
Adsorción. 164
Agotamiento, en semiconductores extrínsecos. 699
Agrietamiento inducido por hidrógeno. 662
Agrietamiento por tensión de hidrógeno. 662
Agua:
  como ambiente de corrosión, 664
  como medio de temple, 598, 599
  de mar. como ambiente de corrosión. 664
  desalinización de. 200
  diagrama de fase (presión-temperatura), 329, 334, 382, 384
  dilatación por congelación, 40
  energía de enlace y temperatura de fusión. 32
  enlace de hidrógeno en. 39, 40
Aire, como medio de enfriamiento, 598
AISI/SAE, sistema de denominación de aceros. 436
Aislantes (eléctricos). *867. Véase también* Materiales dieléctricos
  cerámicos y polímeros como. 712-714, 722
  color, 797-798
  definición. 683
  estructura de banda de energía electrónica, 684-685, 686-687
  translucidez y opacidad. 799-800
Akennanita. 90
Alabes de turbina. 321
Alambres, 556
Alargamiento porcentual, 224
  materiales seleccionados. 836-841
  metales seleccionados, 225
  polímeros seleccionados, 497
Alcohol de polivinilo. unidad repetitiva, estructura. 865
Alcohol metílico. 120, 625
Alcoholes, 120
Aldehidos, 120
Aleaciones. 7. 433. *867. Véase también* Soluciones sólidas
  composiciones de algunas, 855-856
  costes, 857-859
  de baja dilatación, 741
    en relojes de pulsera. 741
  definición. 149
  ecuaciones de densidad, 156
  ecuaciones del peso atómico, 156
  endurecimiento, *véase* Endurecimiento de metales
  especificación de composición. 154-155
  para aplicaciones de alta temperatura, 320-321
  tenacidad de fractura, valores. 841-842
  tratables térmicamente. 446
  valores de calor específico. 738. 849-850
  valores de coeficiente lineal de dilatación térmica, 738, 843-844
  valores de conductividad térmica, 738, 846-847
  valores de densidad. 828-830
  valores de ductilidad, 836 839
  valores de límite elástico, 225, 836-839
  valores de módulo de elasticidad. 214. 830-832
  valores de resistencia a tracción. 225, 836-839
  valores de resistividad eléctrica, 852-853
  valores del coeficiente de Poisson. 214. 835-836
Aleaciones de aluminio. 447 449
  comportamiento a la fatiga, 308
  endurecimiento por precipitación, 607
  esquema de denominación del tratamiento. 448
  propiedades y aplicaciones, 449
  tenacidad de fractura en deformación plana, 296
Aleaciones de cobre. 446-447
  propiedades y aplicaciones de. 447
Aleaciones de cobre-berilio, 446,447
  diagrama de fase, 637

Aleaciones de cobre-níquel:
conductividad eléctrica. 690
diagrama de fase. 335. 336
ductilidad vs. composición, 268, 342
límite elástico vx. composición, 268
resistencia a tracción vx. composición, 268, 342
Aleaciones de cobre-zinc. 446
resistividad eléctrica vx. composición, 729
Aleaciones de hierro-carbono, *véase* Aleaciones férricas
Aleaciones de hierro-carburo de hierro, 363-366
Aleaciones de hierro-silicio, propiedades magnéticas, 770
Contenidos Innovadores (en núcleos de transformadores), 769
Aleaciones de magnesio, 450, 451
Aleaciones de niobio, como superconductores, 778
Aleaciones de titanio. 452,453
composiciones. 453, 856
densidades, 829
propiedades mecánicas, 832, 835, 838
propiedades térmicas, 843. 847. 850
propiedades y aplicaciones de. 453
resistividades eléctricas. 853
tenacidad de fractura en deformación plana. 296, 842
Aleaciones de zinc. 455
Aleaciones eutécticas binarias. 343-355, 375
resistencia a tracción. 380
Aleaciones férricas o férreas, *867. Véase también* Fundiciones férricas; Hierro; Aceros
recocido. 592-593
clasificación, 365 366,434
diagramas de transformación por enfriamiento continuo, 409-412
costes. 857-858
hipereutectoide. 371-372, *867*
hipoeutectoide, 368 371,567
diagramas de transformación isotérmica, 398-409
microestructuras. 366-374
propiedades mecánicas de. 412-416, 836 837
Aleaciones hipereutcctoides. 371-373, *867*
Aleaciones hipoeutectoides, 368-371.*867*
Aleaciones isomorfas binarias. 335-343, 375
desarrollo de microestructuras, 341 342
propiedades mecánicas, 342-343
Aleaciones moldeadas. 445
Aleaciones no férreas. 445-457, *867*
clasificación de, 446
Almacenamiento magnético, 751, 773 776
discos duros, 751
Alnico, 771, 772
Alotropía, 97.*867*
Alto polímero. 128,*867*
Alúmina, 8. *Véase también* Óxido de aluminio
Aluminio:
cableado eléctrico. 691-693
coeficiente de Poisson. 214
conductividad eléctrica, 688
energía de enlace y temperatura de fusión. 32
límite elástico, resistencia a tracción y ductilidad. 225
módulos elástico y de cizalla. 214
para interconexiones de circuitos integrados. 197-198
propiedades térmicas, 738
radio atómico y estructura cristalina. 75
sistemas de deslizamiento, 259
temperatura critica de supcrconducción, 778
temperatura de recristalización. 276
Aluminio-cobre, aleaciones, diagrama de fase, 607
Aluminio-litio, aleaciones, 449, 450
Aluminosilicatos, 616
AmBnXp. estructuras cristalinas tipo, 86-87
Amoníaco, energía de enlace y temperatura de fusión. 32
Amplitud de tensión, 304, 305
$A_WX_$ estructuras cristalinas tipo, 86
metales, 289
Análisis metalográfico. 167
Anelasticidad. 217
/Xngulo de difracción, 107
Angulo entre dos direcciones cristalográficas, cálculo. 262
Aniones. 82.*867*
Anisotropía, 67. 69. *867*
de módulo de elasticidad, 67, 218, 246
magnética, 67, 767-768
magnetocristalina. 767
Ánodos, 640, 674.*867*
de sacrificio. 665, *867*
efecto del área en la corrosión galvánica. 657
Antiferromagnetismo, 759, 779. *867*
dependencia de la temperatura. 763
Antimoniuro de aluminio, características eléctricas, 694
Antimoniuro de indio,
características eléctricas. 694
energía de enlace y temperatura de fusión, 32
Apilado, en la producción de preimpregnados (prepreg). 568
Aramida:
compuestos poliméricos reforzados con fibra, 559-560
coste, como fibra. 861
estructura unidad repetitiva. 559,864
propiedades como fibra. 556
temperaturas de fusión y transición vitrea, 866
Arcilla
características, 616
productos de. 475.478
fabricación. 615-620
partículas, 460
secado y cocción. 478, 618-620
productos estructurales de, 475.478, 615,490
Argón, energía de enlace y temperatura de fusión, 32
Arrhenius, ecuación de, 394
Arseniuro de galio:
características eléctricas, 694.695-696
coste. 859
para diodos emisores de luz. 801
para láseres, 804
ASTM *estándares,* 210
Atáctico, *867*
Ataque. 167, 168
Austenita, 363, 376, *867*
retenida, 405
transformaciones, 398-409. 425-426
resumen. 419
de fase con memoria de forma. 423
Austenización, 592, *867*
Autodifusión. 182,*867*
Autointersticial. 145, *867*
Automóviles, oxidados y de acero inoxidable. 638
Avrami, ecuación de, 396, 425, 515
AX, estructuras cristalinas tipo, 85-86

## B

Bainita, 402 403, 410. 415. 419, 426, *867*
ductilidad vx. temperatura de transformación. 415
dureza vx. temperatura de transformación, 415
propiedades mecánicas, 415
Banda de conducción, 685, *867*
Banda de energía prohibida. *867*
determinación, 730
semiconductores seleccionados. 694
Banda de templabilidad, 598
Banda de valencia, 685,*867*
Bandas de energía. 683-685
estructuras de metales, aislantes y semiconductores. 685
Baquelita, *véase* Fenol-formaldehído (Baquclita)
Barcol. dureza. 506
Barra de escala, en microfotografías, 172
Bañas de error, 238-239
Base (transistor), 708 709
Bifuncional, unidades repetitivas. 123. 139,*867*
Biotnasa. 823
Biomateriales, 12
Biorreabsorbible, 823
Bobinado de filamentos, 568 569
Boeing 787 (Drcamlincr), caso de estudio, 573-574
Bohr. modelo atómico de. 20. 21,*874*
Bolas de billar, 495, 522-523
Boltzmann, constante de, 145, *869*
Boro:
materiales compuestos reforzados con fibras. 564
propiedades como fibra, 556
semiconductores de silicio dopados con boro. 698

Bosones, 18
Bragg, ley de, 105-106. *873*
Brincll, ensayos de dureza. 232-234, 235. 236
Bronce. 446. 447,*867*
Buckminsterfullereno. 486
*Buckyball,* 486
Burgers, vector de. 158. 159. 161.259
Butadieno:
  estructura de la unidad repetitiva. 136, 863
  resistencia a la degradación. 671
  temperaturas de fusión y transición vitrea, 866
Butano, 120, 534

## C

Cabezales de impresoras para inyección de tinta, con cerámicos piezoeléctricos. 724-725
Cableado eléctrico, aluminio y cobre. 691-693
Cal. 482
Calandrado. 568
Calcinación. 481,*868*
Calor específico. 735, *868*
  valores de materiales seleccionados, 738. 849-852
Calor latente de fusión, 388
Cámara digital, 680
Campo eléctrico, 682, 687, *868*
Caolinita, 92, 93, 616
Capacidad calorífica, 735-737,*868*
  contribución de las vibraciones, 736
  dependencia de la temperatura. 737
Capacidad calorífica vibracional. 736
Capacidad de amortiguación, acero vs. fundición. 443
Capacidad o capacitancia. 714-716.*868*
Carácter iónico (porcentaje). 41.82
Carbono:
  difusión en aceros. 368.417
  grafitico. 484
  nano, 484
  pirolítico. 484
  polimorfismo, 93-94, 97
  turboestrático. 484
  vs. grafito, 484, 556
Carburación (o cementación), 187, *868*
Carburo cementado, 542 543
Carburo de boro:
  dureza, 475
Carburo de silicio:
  como abrasivo, 480
  como refractario, 480
  dureza, 475
  energía de enlace y temperatura de fusión. 32
  módulo de elasticidad. 471
  propiedades como whiskers y fibras, 556
  resistencia a flexión. 470
Carburo de tungsteno:
  como abrasivo. 480
  dureza. 475
Carga longitudinal, materiales compuestos, 547-551,552-553
Carga transversal, materiales compuestos. 551-552.553
Casos de estudio:
  envases de bebidas gaseosas, 11
  rotura de los barcos Liberty. 5-6
Catalizadores. 164
Cationes. 82.*868*
Cátodos, 641,*868*
Caucho, 129, 136
  natural, *véase* Caucho natural (poliisopreno)
  nombres comerciales, características y aplicaciones, 524
  sintético, 136, 523-525
Caucho acronitrilo-butadieno, 524
Caucho al nitrito (NBR), 136
  características y aplicaciones. 523. 524
  resistencia a la degradación. 671
Caucho de butadieno-estireno (SBR), 136
  características y aplicaciones, 521
  resistencia a la degradación, 671
Caucho natural (poliisopreno). 133. 523, 524
  comportamiento tensión-deformación. 514
  propiedades térmicas, 738
  resistencia a la degradación, 671
  temperaturas de fusión y transición vitrea. 866
Cauchos sintéticos. 136. 523-524. 671
Celdas unitarias. 49 50,*868. Véase también* Estructuras cristalinas
  sistemas cristalinos, 50
Célula solar fotovoliaica. 785
Cementación (o carburación). 187. *868*
Cementita. 364.*868*
  descomposición, 439, 444
  en hierro blanco, 441,444
  proeutcctoide. 371-372
Cemento Portland, 481-482
Cementos. 475,481^482.*868*
Cerámicos. 8 9, 81,*868. Véase también* Vidrio
  abrasivos, 475, 480, 491
  avanzados. 475. 484-489.491
  calor especifico, valores. 738. 851
  clasificación según su aplicación. 475
  clasificación de las técnicas de conformación, 610
  coeficiente de Poisson. valores. 836
  coeficiente de dilatación térmica, valores. 738. 842
  color, 798
  como aislantes eléctricos, 712-713, 722
  como superconductores, 778
  conductividad eléctrica, valores, 712
  conductividad térmica, valores. 738. 848
  corrosión. 669
  costes, 859 860
  defectos, 146-149
  definición. 8-9
  deformación plástica, 471-473
  densidad, cálculo. 88-89
  densidad, valores, 830
  diagramas de fase. 360.461-465
  en MEMS, 485
  estructuras cristalinas. 81-88
    planos compactos. 101 103
    resumen, 87
  fractografia de, 467-469
  fractura frágil, 465-469
  impurezas en. 152-153
  índices de refracción, 792
  magnéticos, 759 762
  módulo de elasticidad, valores, 471,833
  piezoeléctricos, 12. 723-724
    cabezales de impresoras para inyección de tinta, 724-725
    en materiales inteligentes, 12
    propiedades y aplicaciones, 724-725
  porosidad. 473-474, 620-622
    influencia en las propiedades. 473-474
  propiedades mecánicas de. 465-473
  propiedades térmicas, 738, 740. 743. 744, 746, 747
  resistencia a flexión, valores, 471,839-840
  resistividad eléctrica, valores. 853-854
  silicatos. 89-92
  tenacidad a fractura, valores, 296, 842
  tradicionales, 8
  tradicionales v.v. nuevos, 461
  translucidez y opacidad. 799
Cermets. 542,*868*
Charpy, ensayo de impacto. 300. 301.*871*
Chips, semiconductor. 680. 711
Choque térmico, 614. 740, *868*
  materiales frágiles, 746-748
  máximo cambio de temperatura sin. 750
Ciclo de tensión invertida. 304. 305
Ciclo de tensión repetida. 304, 305
Ciclo de vida, análisis/evaluación, 819
Ciencia de abajo hacia arriba, 13
Ciencia de arriba hacia abajo. 13
Ciencia de materiales. 2-3
Cinética. 395-396. *868*
  cristalización de polímeros. 515-516
  oxidación. 668 669
  transformaciones de fases, 385-398
Cinta adhesiva, 17
Cintas magnéticas. 775-776
Circuitos integrados, 711-712, *868*
  interconexiones, 197 198
  micrografla electrónica de barrido, 680, 711
*cis. \33.868*
Clinker. 481
Clivaje (fractura frágil). 290
Cloro, energía de enlace y temperatura de fusión, 32
Cloropreno:
  características y aplicaciones. 524
  temperaturas de fusión y transición vitrea. 866
  unidad repetitiva, estructura, 136, 863
Cloruro de ccsio, estructura. 85, 86, 87
Cloruro de hidrógeno. 38, 39
Cloruro de polivinilo. *Véase* Poli(cloruro de vinilo) (PVC)

Cloruro de sodio:
determinación de la energía de enlace, 45
energía de enlace y temperatura de fusión. 32
enlace iónico. 30-31
estructura. 85. 86
Cobalto:
como material ferromagnético. 758
curvas de magnetización (monocristal). 767
radio atómico y estructura cristalina. 75
temperatura de Curie. 763
Cobre:
coeficiente de Poisson. 214
conductividad eléctrica, 688
límite elástico, resistencia a tracción y ductilidad. 225
módulos clástico y de cizalla, 214
OFHC, 691
propiedades térmicas, 738
radio atómico y estructura cristalina, 75
recristalización. 275, 396
sistemas de deslizamiento, 259
Cobre-aluminio, diagrama de fase, 607
Cobre-plata, diagrama de fase. 343-344
Cocción. 478.619-620.*868*
Cociente de tensiones. 304
Códigos de reciclaje y productos, 821
Coeficiente de absorción. 796
fibras ópticas, 813
vidrio, 796
Coeficiente de difusión, 184, *868*
datos (tabulación), diferentes sistemas metálicos, 190
dependencia de la temperatura, 189 194
relación con la movilidad iónica, 713
Coeficiente de permeabilidad, 199, 200
Coeficiente de Poisson. 217, *868*
metales seleccionados, 214
valores de varios materiales, 835-836
Coeficiente de volumen de la dilatación térmica, 739
Coeficiente Hall, 705
Coeficiente lineal de dilatación térmica, 315.739-740, 745. 843.65>"S
valores de materiales seleccionados. 692. 738.843-846
Coercitividad (fuerza coercitiva). 765.*868*
Colada continua. 589
Colector, 708-709
Color, *868*
metales, 791
no metales, 798
Colorantes, 627, *868*
Compactación:
de polvos, cerámicos, 620-622
hidrostática. 620
isostática, 620
uniaxial, 620
vidrio. 612
Compactación en caliente. 620.621
Componente. 330. 361.*868*
Comportamiento tensión-deformación:
acero. 246
aleaciones con memoria de forma, 424
caucho natural, vulcanizado y no vulcanizado, 514
cerámicos, 469-471
deformación elástica. 214-216
deformación plástica. 220-225
fundición gris. 247
latón. 223
material compuesto con fibras (longitudinal). 548
no lineal (elástico). 215
para acero, variación con el porcentaje de trabajo en frío, 271
polímeros. 496 499
verdadera, 228
Composición, *868*
ecuaciones de conversión, 155-157
especificaciones de, 154 158
*Composites. Véase Materiales compuestos*
Compresibilidad, 749
Compuestos intermetálicos, 42,43, 357, 607, *868*
Compuestos orgánicos volátiles (COV), emisiones. 525
Computadores, en semiconductores. 710
en unidades magnéticas. 751. 775
Concentración. 154. *868. Véase también* Composición
Concentración de portadores intrínsecos, 695
dependencia de la temperatura para Si y Ge, 700
Concentración de tensiones, 292 294. 300. 313.*868*
polímeros, 503
Concentradores de tensión, 292, 313, *868*
en cerámicos, 466 467, 473
Condensadores, 714-719
Condiciones de ablandamiento (vidrio), 612.*868*
Condiciones de trabajo (vidrio), 612, ¿tótf
Conducción:
electrónica. 683
iónica. 683, 713
Conducción eléctrica:
en aislantes y semiconductores. 686-687
en metales. 686
Conducción electrónica. 683. 713
Conducción iónica, 199, 683. 713
Conducción térmica. 742
Conductividad eléctrica, 682 683. 687 688,*868*
cerámicos y polímeros seleccionados, 712
metales seleccionados, 688
semiconductores seleccionados, 694
variación de temperatura (Ge), 731
valores para distintos tipos de materiales (gráfico de barras), 9
valores para cables eléctricos, 692
Conductividad intrínseca, 694-695
Conductividad térmica, 742-745. *868*
influencia de las impurezas, 743
materiales seleccionados. 738. 846-849
Configuración atáctica, 132
Configuración cabeza-cabeza, 131
Configuración cabeza-cola, 131
Configuración isotáctica. 132. 134. *873*
Configuración molecular. 131-134
Configuración sindiotáctica, 132.*878*
Configuraciones electrónicas. 24-26,*868*
elementos. 24. 25
estable. 24
tabla periódica y. 26
Configuraciones moleculares, polímeros. 131-134
Conformación molecular, 128
Conformado hidroplástico. 616 617, *868*
Conformidad de fluencia. 503
Consideraciones ambientales y materiales, 817-824
Consideraciones sociales, ciencia de materiales, 817-824
Constante de Boltzmann, 145, *869*
Constante de Faraday. 645
Constante de los gases. 145, *869*
Constante de Planck. 788,*869*
Constante de Wiedemann-Franz, 743, 749
valores para metales. 738
Constante dieléctrica. 715, *869*
cerámicos y polímeros seleccionados. 716
dependencia de la frecuencia. 721-722
relación con el índice de refracción. 792
Contenidos Innovadores:
agua (dilatación por congelación). 40
aleaciones con memoria de forma. 422
aleaciones metálicas utilizadas para monedas de euro, 456
aluminio para las interconexiones de circuitos integrados, 197-198
bolas de billar fcnólicas, 522-523
cableado eléctrico de aluminio, 691-693
catalizadores (y defectos de superficie), 164
cerámicos piezocléctricos para cabezales de impresoras para inyección de tinta. 724-725
diodos emisores de luz. 801-802
estaño (transformación alotrópica). 98
hierro-silicio aleación para núcleos de transformador. 769
Invar y otras aleaciones de baja dilatación. 741
películas de polímero retráctil. 512
polímeros/plásticos biodegradables y biorrenovables. 822- 823
soldaduras libres de plomo, 349
Convertidores catalíticos (automóviles), 143, 164
Coordenadas puntuales, 52-54
cristalográficas, 52-54
Copolímcros, 123, 135-136, ¿(69
al azar, 136,*869*
alternados, 136. *869*
de injerto. 135. 136. *869*
en bloque. 136,*869*
estirénicos de bloque. 529

Corindón, 480. *Véase también* Oxido de aluminio
estructura cristalina. 112
Corrientes *eddy,* 770
Corrosión, *869*
de latas de refresco, 814
efectos ambientales. 656
electroquímica de la. 640-647
formas de. 656-663
galvánica, 656 658, *869*
intergranular, 659-660, *872*
materiales cerámicos, *869*
medio ambiente. 664
pasividad. 655-656
por aireación diferencial, 658 659, *869*
por picaduras, 659, *875*
resumen. 639
seca. 666
series galvánicas, 646-647, 647
uniforme, 656
velocidades, 647, 648
predicción de, 648-654
Coste de materiales, 857-861
Coulomb, fuerza de. 30.*872*
Covalencia, grado de. 41
Crecimiento, partículas de fase, 386, 394-395, *869*
dependencia de la temperatura de la velocidad, 394
velocidad, 394
Crecimiento de grano, 277-278,*869*
Cristalinidad. polímeros, 94-97,*869*
influencia en las propiedades mecánicas, 510
Cristalización, polímeros, 515-516
Cristalización, cerámicos, 476, 615, *869*
Cristobalita, 90, 91,464-465
Cuarzo. 47, 90. 460.616.619
celda unitaria. 47
estructura del. 47
granos, 460
indice de refracción, 792
monocristal. 47
Cunife. 771,772
Curado, plásticos. 627
Curvas de templabilidad, 594 598
Curvas S-.V de fatiga, 306-309
para metales, 308
para polímeros. 505

## D

Daño por fatiga, avión comercial. 285
Decapado, de aceros. 663
Defectofs), *Véase también* Dislocaciones
de impurezas intersticiales, 150
de impurezas sustitucionales, 150
dependencia de las propiedades, 144
en cerámicos. 146-153
en polímeros, 153-154
Frenkel, 146, *869*
número en equilibrio, 148
interfacial, 161-165
interfaciales. 161-165
intersticiales:
autointcrsticial, 145, *867*
en cerámicos, 146
en polímeros, 199
lineales, 158-161
puntuales. 144-158. 146-149, *869*
puntuales atómicos. 144. 146-149
Schottky, 147, 199, *869*
número en equilibrio. 148
superficial. 164
vibraciones atómicas y. 165
volumétrico. 165
volumétricos, 165
Deformación, 212. *Véase también* Comportamiento tensión-deformación
anclástica, *869*
ingenieril, 212, *869*
de red, 257, 268-269, 608, *869*
por cizalla, 21 \,2\3,*869*
verdadera. 228, *869*
elastómeros, 512-513
elástica. 214-219. ó69-
plana. 294,*869*
plástica. 220-237, *869*
cerámicos, 471-472
en fractura. 293
influencia de la conductividad eléctrica. 690
maclado. 265-266
materiales policristalinos, 263-264
movimiento de dislocaciones y. 254 265
polímeros semicristalinos, 508, 509
por cizalla, 211,213,569
por compresión, 211,230-231
por tensión. 211,230
por torsión, 211, 230
Degradación de polímeros, 670-673, *869*
Degradación por exposición a la intemperie, de polímeros, 673
Denominación del tratamiento. 448.*869*
tabla de aleaciones de aluminio. 448
Densidad:
atómica planar. 100
cálculo en aleaciones metálicas. 156
cálculo en cerámicos, 88-89
cálculo en metales. 80-81
cálculo en polímeros. 96-97
de corriente. 682
de corriente de intercambio, 650
de dislocaciones, 256, 283, *869*
de flujo magnético, 753-754, 755, *869*
valores críticos para superconductores, 778
lineal atómica, 97-99
polímeros (valores de), 497, 830-831
relación con el porcentaje de cristalinidad en polímeros. 94-96
valores para diferentes materiales, 828-831
valores por tipo de material (gráfico de barras). 7
Descarburación, 204
Dcscincado del latón, 660-661
Desecantes, 39
Deslizamiento, 220. 255, *869*
comparado con el maclado. 265. 266
metales policristalinos. 263-264
monocristales, 260-263
Deslustrado, 666
Desplazamiento dieléctrico. 717.*869*
Desviación de la flexión, ecuación. 493. 562
Desviación estándar. 237-239
Diagramas de equilibrios, véase Diagramas de fases
Diagramas de fases. 333 334,334 341. *869*
definiciones/conceptos básicos, 330 334
específicos:
aluminio-cobre, 607
azúcar-agua. 331
agua (presión-temperatura), 329, 334. 382
agua-cloruro de sodio. 346
cobre-berilio, 637
cobre-níquel, 336
cobre-plata. 343, 362
cobre-zinc, 356. 358
dióxido de carbono (presión-temperatura). 384
fundición de hierro. 443
hafnio-vanadio, 360
hierro-carbono (grafito), 440
hierro-carburo de hierro, 363
magnesio-plomo, 357
níquel-titanio, 359
óxido de aluminio- óxido de cromo, 462
óxido de magnesio-óxido de aluminio, 463
plomo-estaño, 345, 350-355
sílice-alúmina. 465
zirconia-óxido de calcio, 464
fases intermedias en. 355-357
interpretación de los. 337-341
presión-temperatura (un componente). 333-334
reacciones eutecloide y pcritéctica. 358
sistemas cerámicos. 360.461-465
sistemas eutécticos binarios. 343-348
sistemas isomorfos binarios, 335-342
temarios, 360
transformaciones de fase congruentes, 359
unitarios, 333 334
Diagramas de transformación de fase:
enfriamiento continuo, *870*
metales, 409-412,429
vitroccrámicas, 477
Diagramas de transformación isotérmica, 398-409,476. *870*
acero 0.45% C en peso. 429
acero 0.76% C en peso. 406
acero 1.13% C en peso. 402
acero aleado 4340.407

Diagramas de transformación por enfriamiento continuo, 409-412, *870*
acero 0,76% C en peso. 409
acero 1.13% C en peso. 430
acero 4340.407
para vitrocerámica. 477
Diagramas *T-T-T. Véase* Diagramas de transformación isotérmica
Diamagnetismo, 756. *870*
Diamante. 93-94
como abrasivo. 480
conductividad térmica, valor, 483, 848
coste. 859
dureza, 475
energía de enlace y temperatura de fusión, 32
propiedades y aplicaciones, 482, 483
Dieléctricos, materiales, 714, 722, *870*
Difracción de rayos X, 73, 103-109, *870*
reglas de reflexión, 106
Difractómctros. 106
Difusión, 181-182,370
crecimiento de grano y, 177, 278
de Cu. Au. Ag y Al en Si. 198
en cortocircuito. 198
en interconexiones de circuitos integrados. 197-198
en materiales iónicos. 198-199
en polímeros. 199-201
en semiconductores. 194-197
estado estacionario. 184. *870*
estado no estacionario, 185-189, *870*
intersticial, 182 183, *870*
mecanismos, 182 183
por vacantes, 182, 183, 198-199, *870*
postdeposición, 195
predeposición, semiconductores, 194
termomigración. 195
y desarrollo de microcstructuras, 341-342, 351-352
Difusividad térmica. 749
Digitalización de información/seftales, 774. 807, 807-808
Dilatación térmica, 739-741
coeficiente de volumen de. 739. 748
coeficiente lineal de. 315. 739. 745-746, 750,*868*
materiales seleccionados. 738, 843-846
relación con los enlaces. 739-740
Dimetil tereftalato (estructura), 625
Dimetilsiioxano, 136. *Véase también* Elastómeros de silicona
temperaturas de fusión y transición vitrea, 866
Diodo, 706, *870*
Diodos emisores de luz:
de polímero, 801-802
orgánicos, 801-802
semiconductores, 801
Dióxido de carbono
emisiones. 816
diagrama de fase presión-temperatura. 384
Dióxido de silicio, *Véase también* Sílice
formación de capas en circuitos integrados, 733
Dipolos:
eléctrico. 37,*870*
inducidos. 37-38
magnéticos. 752-753
permanentes. 37. 720
Dirección de deslizamiento. 258
Dirección longitudinal. 547.*870*
Dirección transversal. 548.*870*
Direcciones cristalográficas. 54-59
cristales hexagonales. 57-59
familias, 57
magnetización fácil y difícil, 767
Discos duros, 751,773-775
Diseño de componentes, 816
Diseño verde, 819
Dislocaciones, 158-161,370
acumulación. 267
características de las, 257-258
de cuña. 158, 159, 160, 255, 256, *870*
en polímeros, 154
interacciones, 257-258
deformación plástica y. 220. 254-265
en cerámicos. 161.256
en los límites de fase. 414.417
en polímeros. 161, 154
interacciones, 257
mixtas. 160. 175,255, 259,370
multiplicación, 257
zonas de deformación, 257, 258
Disolventes, 370
definición, 149
Dispersión de datos, 238 239
Dispersión óptica, 791-792
luz blanca a través de un prisma, 792
óptica, luz blanca. 792
Dispositivos semiconductores, 706-712
Dominios magnéticos, 758. 764-766. 370
crecimiento, monocristal de hierro. 765
fotografía de. 765
Donadores. 696
Dopaje. 699. 701.702.370
Dreamliner (Boeing 787), caso de estudio. 573-574
Ductilidad. 224-225.370
aleación de aluminio endurecida por precipitación (2014), 609
bainita, perlita vs. temperatura de transformación, 415
esferoidita, 414
martensita revenida, 418
materiales seleccionados, 836 841
metales seleccionados, 225
perlita gruesa y fina, 414
Dureza, *870*
bainita. perlita vs. temperatura de transformación. 415
Barcol, 506
cerámicos, 474-475
comparación de las escalas. 235
correlación con la resistencia a tracción. 236
diagrama de conversión, 235
Knoop, 233, 234, 235,475
martensita revenida, 416-419
perlita, martensita, martensita revenida, 416
perlita fina y perlita gruesa, esferoidita, 414
polímeros. 506
Durómetros, 234. 506

## E

Ecodiseño, 819
Economía, selección de materiales: consideraciones en ingeniería de materiales. 815-817
material compuesto para un eje tubular. 562-563
tubería cilindrica a presión. 241-242
Ecuación de Arrhenius. 394
Ecuación de Avraini. 396.425. 515
Ecuación de Hall-Petch, 267
Ecuación de Nemst. 645
Edad de Bronce, 2, 465
Edad de Hierro, 2
Edad de Piedra, 2
Efecto Hall, 704-706, 370
Efecto Mcissncr, 777
Eficiencia del reforzamiento, tabla de, 555
Ejemplos de diseño:
conductividad de un *semiconductor tipo p,* 703-704
difusión en estado no estacionario, i 93 194
eje de acero, aleación/tratamiento térmico, 602-603
equipo de ensayo de tracción, 240-241
material compuesto para un eje tubular. 561-563
material magnético de ferrita mixta. 762
tanque esférico presurizado, fallo. 297-299
trabajo en frío y recristalización. 276-277
tubería cilindrica a presión, 241-242
vida a rotura por fluencia para un acero S-590, 320
Elastómeros, 496. 512-514. 523-525, 629, 370
de silicona. 523-524
características y aplicaciones. 524
resistencia a la degradación, 671
deformación, 512 514
en materiales compuestos, 543
nombres comerciales, propiedades y aplicaciones, 524
termoplásticos, 529 530.*870*
Electrodeposición, 642
Electrodo de hidrógeno. 643
Electrolitos. 642.370
Electroluminiscencia. 801.370
en polímeros, 714
Electronegatividad. 27.41,370
influencia en la solubilidad de sólidos. 150
valores para los elementos. 27

Electrones, 18
bandas de energía, *véase* Bandas de energía
de valencia, 24, *870*
dispersión, 687, 736
distribución de probabilidad. 20-21
en semiconductores, 694-699
variación de temperatura de la concentración. 699-700
espín, 23, 756
libres, 685-686, *870*
contribución a la capacidad calorífica, 737
papel en la conducción del calor, 742
modelo de conducción. 695, 707
niveles de energía, 20-21
papel, difusión en materiales iónicos, 198-199
Electroncutralidad. 146, *870*
Electronvoltio, 31,*870*
Electropositividad. 27,*870*
Elementos calefactores de hornos, 691
Eliminación de materiales, 817-818
Eliminación selectiva, 660-661.*870*
Embrión, partículas de fase, 388
Emisor. 708-709
Emulsionantes, 39
Endurecimiento de metales:
endurecimiento por deformación, *véase* Endurecimiento por deformación
endurecimiento por solución sólida. 268- 269
mecanismo. 266
reducción de tamaño de grano. 266-268
Endurecimiento por deformación. 230. 269- 272, 586,*870*
corrosión y, 656
influencia en la resistividad eléctrica. 689. 690
influencia en las propiedades mecánicas, 271
recristalización después de la. 273-276
Endurecimiento por envejecimiento, *véase* Endurecimiento por precipitación
Endurecimiento por precipitación. 603-610. *870*
mecanismo. 607-609
tratamientos térmicos, 605-606
Endurecimiento por solución sólida. 268-279. 342,*871*
Endurecimiento por transformación. 565
Endurecimiento superficial. 180. 314.*871*
Energía:
formación de vacantes, 145
fotón. 788
limite de grano, 162
para magnetizar material ferromagnético. 783
temas relacionados con la. 14. 818, 819
y materiales. 818. 819
Energía de activación. *871*
libre. 388. 392
para flujo viscoso. 635
para la difusión. 189. 390
para la fluencia, 318
Energía de enlace, 29. 46, *871*
y temperatura de fusión para varios materiales, 32
Energía de Fermi, 685, 696. 698, 737, *871*
Energía de impacto. 300, *871*
dependencia de la temperatura:
aceros de baja resistencia. 303
materiales de alta resistencia. 303
metales FCC y HCP de baja resistencia, 303
perlita fina. 413
Energía de superficie, 162, 387, 392
Energía libre, 332, 387-390. *871*
de activación. 388, 392
de volumen. 387
Energías intcrfacialcs, 165
para nuclcación heterogénea. 392
Enfriamiento de no equilibrio, 373
Engranaje endurecido superficialmente, 180
Engranajes de transmisión. 180
Enlace
de) cemento. 481
hibridación en el carbono. 34-36
Enlace carbono-carbono, 121-122
Enlace covalente, 33-34, 81,118-119, *871*
Enlace de hidrógeno, 32, 37-38, 39,*871*
dilatación del agua por congelación. 40
Enlace de Van der Waals, 37-39. *871*
en arcillas, 92
en polímeros, 130. 508
gecko (lagarto), 17
hidrocarburos. 119
Enlace interatómico. 30-37
Enlace iónico, 30-31,81,*871*
en cerámicos. 82
fuerzas y energías, 30-33
Enlace metálico. 36-37, *871*
Enlaces dobles, 119
Enlaces híbridos *sp,* 25
en polímeros, 119
Enlaces híbridos $sp^2$. 35-37
en grafito. 93-94
en nanocarbonos. 486
en polímeros. 119
Enlaces híbridos $sp^3$. 34-35
en el diamante. 93,94
en polímeros, 119
Enlaces mixtos. 41-42
tetraedro. 41
Enlaces primarios. 30-37,*871*
Enlaces secundarios. 37-39, *871*
fenómenos y aplicaciones. 39
Ensayo de flexión transversal. 470-471
ecuación de la máxima desviación. 493. 562
Ensayo de impacto Charpy. 300. 301,*87!*
Ensayo Jominy, 594, *871*
Ensayos de cizalladura. 213
Ensayos de compresión. 213
Ensayos de dureza. 231-234
resumen de ensayos. 233
Ensayos de dureza Brincll, 232-234,235,236
Ensayos de dureza Rockwell. 231-232
superficial, 232
Ensayos de dureza Vickcrs, 233, 234. 475
Ensayos de fatiga, 306
Ensayos de fractura por impacto, 300
Ensayos de impacto Izod, 300. 301,*871*
Ensayos de microdurcza, 234
Ensayos de torsión, 213
Ensayos de tracción, 210-212. *Véase también* Comportamiento tensión-deformación
aparato para. 208. 210-212
Ensayos no destructivos, 297
Entallas, efecto de las, 293. 503
Entrecruzamiento, 130-131
elastómeros, 512-514
influencia en el comportamiento viseoclástico, 502
polímeros tcrmocstablcs, 134-135
Entropía. 332,386,512
Envases de refrescos, 1,11,253,584,814.825
corrosión de, 814
etapas de producción. 584
velocidad de difusión del $CO_2$ a través de plástico, 200-201
Envejecimiento natural. 609.*871*
Equilibrio:
de fases, 332,*871*
definición. 332
Erosión-corrosión. 661
Escisión. 672, 577
Escleroscopio. 234
Escorias ácidas, 480
Escorias básicas. 480
Esfalerita. estructura. 85. 86. 87
Esferoidita, 403.404, *871*
dureza y ductilidad. 414
Esferoidización. 593, 57/
Esferulitas, en polímeros. 117,137-139, <87/
alteración durante la deformación. 508
micrografía del polietileno. 138
micrografía electrónica de transmisión, 117, 138
Esfuerzo de cizalladura resultante. 260, *871*
Esfuerzo de cizalladura resultante critico, 261,57/
como función de la densidad de dislocaciones. 283
Espaciado interplanar. cristales cúbicos. 105
Espectro electromagnético. 786-787
Espectro visible. 787
Espinela. 87, 103.462, 761
estructura. 103
indice de refracción. 792
módulo de elasticidad. 471
propiedades térmicas, 738
resistencia a flexión. 470
Espumas. 527. *871*
Esquí, sección transversal. 538
Estabilizantes. 626,*871*
Estado aceptor. nivel. *871*
Estado electrónico. *871*

Estado exitado, 790, *871*
Estado fundamental, 24, 790. *871*
Estado mctacstable, 333
Estado tensional. consideraciones geométricas, 213-214
Estaño. 455
densidad, 830
estructura cristalina (/?>, 70
estructuras cristalinas, 98
propiedades mecánicas. 833, 836, 839
propiedades térmicas, 844, 847. 850
resistividad eléctrica. 853
temperatura crítica de superconducción, 778
temperatura de recristalización, 276
transformación alotrópica para el, 98
Esteatita, propiedades dieléctricas, 716
Estcquiometría, 147, *871*
Estcreoisomería, *871*
polímeros, 132-133
Esteres de vinilo, materiales compuestos de matriz polimerica. 560
Estircno. 136
Estopa o mecha, 567
Estrías (fatiga). 311
Estricción, 221-222
criterio para la, 250
en la fractura dúctil. 287-288
estado de tensiones complejo en la. 228
polímeros, 498
Estructura. 3
atómica. 18-26
definición, *871*
Estructura cúbica centrada en el cuerpo, 76-77
maclado en la, 265
sistemas de deslizamiento, 106
sitios intersticiales, tetraèdrico y octaédrico, 150-151, 365
vector de Burgcrs para la, 259
Estructura cúbica centrada en las caras, 75-76
apilamiento de aniones (cerámicos), 101-102
planos compactos (metales), 100-101
sistemas de deslizamiento. 259
sitios intersticiales, tetraédricos y octaédricos. 151.365
vector de Burgers para la. 259
Estructura cúbica del diamante. 94
Estructura de blenda de zinc. 85. 86. 87
Estructura de defectos. 146. *872*
Estructura de espinela inversa. 759-760
Estructura eutèctica, 351.*872*
Estructura hexagonal compacta. 77 78
apilamiento de aniones (cerámicos), 101
celda unitaria, volumen, 80
maclado en, 265
planos compactos (metales), 101
sistemas de deslizamiento. 259
vector de Burgcrs para. 259
Estructura molecular, polímeros. 130-131.*872*
Estructuras cristalinas. 48-51,*872*
cerámicos. 82-89
determinación por difracción de rayos X. 103-108
metales seleccionados, 74-75
planos compactos, cerámicos, 101-103
planos compactos, metales, 100-102
tipos, cerámicos. 82-89
tipos, metales, 74-80, 100-102
Etano, 119
Eter dimetílico, 120
Éteres, 120
Etilenglicol (estructura), 625
Etileno, 119
polimerización, 121 122
Euro, monedas, aleaciones utilizadas, 456
Eutectoide, desplazamiento de la posición, 374
Exponente de endurecimiento por deformación, 228, 271
aleaciones metálicas seleccionadas, 229
determinación, 250
Extrusión, *872*
metales, 587
polímeros. 629
productos de arcilla. 617

## F

Fabricación:
cerámicos, 610
materiales compuestos reforzados con fibras, 567-569
metales, 585-590
productos de arcilla, 615-620
Factor de concentración de tensiones, 293
Factor de empaquetamiento atómico, 76, *872*
Factor de Schmid, 282
Factor de seguridad, 239, 240, 298
Factores de conversión, unidades magnéticas, 755
Fallas de apilamiento, 165
Faraday, constante de, 645
Fase dispersa. 540, *872*
definición, 540
geometría, 540
Fase eutéctica, 353,*872*
Fase matriz, *872*
definición. 540
materiales compuestos reforzados con fibras, 557
Fase primaria, 353, *872*
Fases, 332, *872*
Fases de no equilibrio. 395
Fatiga. 304-315, *872*
con corrosión, 315, *872*
curvas de probabilidad. 307-308
de alto y bajo número de ciclos. 309
efectos ambientales. 314-315
estática. 466
iniciación y propagación de grietas. 310-312
polímeros, 505
tensiones cíclicas. 304-305
térmica. 315.*872*
Feldespato. 460. 616
Fenol, 120
Fcnol-formaldchido (Baquclita):
conductividad eléctrica, 712
constante dieléctrica y resistencia dieléctrica. 716
en bolas de billar. 495. 522-523
propiedades mecánicas. 497
propiedades térmicas. 738
unidad repetitiva, estructura. 125. 862
Fenómeno de límite de elasticidad. 221
Fenómeno termoelástico. 424
Fermi, energía de. 685. 696, 698. 737.*871*
Ferrimagnetismo. 759-761.*872*
dependencia de la temperatura, 763
Ferrita (a), 363-364,*872*
de la descomposición de la cemcntita, 439
eutectoide/procutectoide, 369, *872*
Ferrita de níquel, 761
Ferrita eutectoide, 369
Ferrita procutectoidc, 369, *872*
Ferrita-bario (como medio de almacenamiento magnético), 775
Ferritas (cerámicas magnéticas), 759-761. *872*
como almacenamiento magnético. 775-776
temperatura de Curie. 763
Ferritas cúbicas. 759-762
Ferritas hexagonales. 761
Ferroelectricidad. 722-723.*872*
Ferromagnetismo, 758.*872*
dependencia de la temperatura. 763
Fibras. 525.*872*
calor especifico, valores, 851
coeficiente de dilatación térmica, valores. 845
conductividad térmica, valores, 849
costes, 861
de polímero, 525
en materiales compuestos, 541
continuas vs. discontinuas. 546-547
fase fibra. 556-557
influencia de la longitud. 546-547
orientación y concentración. 547-555
hilatura. 630
módulo de elasticidad, valores. 556. 834
propiedades de seleccionadas. 556
resistencia a tracción, valores. 556. 840
valores de densidad. 831
valores de resistividad eléctrica. 855
Fibras continuas. 546
Fibras de carbono:
en materiales compuestos, 538, 558
estructura, 484
grafitico, 483-484
propiedades como fibra, 483, 556
turbocstrático, 483-484
Fibras de vidrio. 476. 610
fabricación. 614
materiales compuestos poliméricos reforzados con fibra de vidrio, 557-558. 560
propiedades como fibra. 556
Fibras discontinuas. 546-547

Fibras ¿)plicas, 808-809
en comunicaciones, 807-809
Fibras textiles, 525
Fick
primera ley, 184, 742, *876*
segunda ley, 185, 195, 749,*877*
Fisuración por corrosión bajo tensión, 661
en cerámicos, 466
Flint óptico, composición y propiedades, 476, 792
Fluencia, 220, *872*
primaria (o transitoria), 316, 317
secundaria, 316. 317
terciaria, 316, 317
transitoria (o primaria), 316, 317
Fluencia viscoelástica. 502-503
Fluidos electrorrcológicos, 12, 13
Flujo de calor, 742
Flujo de difusión. 183,*872*
para polímeros, 199
Flujo viscoso, 220
en cerámicos, 473
en polímeros, 501, 502
Fluorescencia, 800. *872*
Fluorescentes compactos. 800
Fluorita, estructura, 86
Fluorocarbonos, 123
nombres comerciales, características, aplicaciones, 521
Fluoruro de calcio, energía de enlace y temperatura de fusión. 32
Fluoruro de hidrógeno, 39. 46
energía de enlace y temperatura de fusión. 32
Fluoruro de litio, energía de enlace y temperatura de fusión. 32
Fluoruro de magnesio, propiedades ópticas, 793
Fonones, 736. 742, 743, *872*
Forja. 586-587,*872*
Forma molecular, polímeros. 128-129
Formadores de red (vidrio). 90
Fonnaldehído. 120,487
Forsterita. 90
Fosforescencia. 800. *872*
Fosfuro de aluminio, características eléctricas, 694
Fosfuro de galio:
características eléctricas, 694
para diodos emisores de luz. 801.813
Fosfuro de indio,
características eléctricas, 694
en diodos emisores de luz. 801
Fotoconductividad. 800.*872*
Fotones. 736, 788. *872*
Fracción de volumen (fase), 340
Fractografias:
análisis de cerámicos. 467-469
análisis de metales. 289
estrías de fatiga. 311
fractura intergranular. 292
fractura transgranular. 291
superficie de fractura de copa y cono. 289
varilla de sílice fundida, 469
Fractura. *Véase también* Fractura frágil; Fractura dúctil
de barcos Liberty, 5
de copa y cono, 288
fundamentos de. 287
polímeros, 503-504
tipos, 224, 287-291
Fractura dúctil, 225, 287-288,*872*
Fractura frágil, 224-225, 285, 289-291, 321, *968*
cerámicos, 465-469
Fractura intergranular, 291.*872*
Fractura retardada. 466
Fractura transgranular, 290-291,572
Fragilización:
de revenido, 419
por hidrógeno. 661-663, *872*
Frecuencia de relajación. 721,*872*
Frenkel, defectos, 146. *869*
Fuerza de Coulomb. 30, *872*
Fuerza impulsora (o motriz), 184. *872*
crecimiento de grano, 277
difusión en estado estacionario. 184
reacciones electroquímicas, 643
recristalización. 273
sinterización. 621
Fuerzas:
de Coulomb, 30. *872*
de enlace, 28-30
Fugas antes de rotura, diseño, 298
Fullcrcnos. 486-487
aplicaciones. 487
propiedades. 487
Función de error gaussiana. 186
Funcionalidad (polímeros), 123, *872*
Fundente (productos de arcilla), 616
Fundición blanca. 441,444.*872*
Fundición de grafito compacto. 434,441, 444-445
Fundición dúctil. 441,443-444. *870*
composiciones, propiedades mecánicas y aplicaciones. 442
Fundición esferoidal, *vease* Fundición dúctil
Fundición gris. 440.441,572
composiciones, propiedades mecánicas y aplicaciones. 442
Fundición maleable. 441.444. *872*
composiciones, propiedades mecánicas, y aplicaciones. 442
Fundiciones férricas. 366. 376. 433. 439-445
comportamiento tensión-deformación (gris). 247
composiciones, propiedades mecánicas y aplicaciones. 442
diagrama de fase. 440. 443
efecto del tratamiento térmico sobre la microestructura, 443
formación de grafito en. 440
recocido. 593
Fusión (polímeros). 516

## G

Gadolinio, 758
Gas de electrones, 686
Gases inertes (o nobles). 25
Gauss (unidad de magnetismo), 755
Gccko (lagarto). 17
Germanio:
características eléctricas, 694, 700, 730
estructura cristalina. 93
Glicol de polialquileno. como medio de temple, 598
Glucydur. aleación de baja dilatación para relojes de pulsera. 741
Grabación magnética, 773
Gradiente de concentración, 184.*873*
Gradiente de temperatura. 742
tensiones térmicas, 746
Grado de polimerización. 127, *873*
Grados de libertad. 360-362
Grafeno. 488 489
aplicaciones, 489
en nanocompuestos. 575
propiedades, 487
Grafito, 93-94
como refractario, 480
comparado con el carbono. 483 484, 556
conductividad eléctrica. 712
coste. 860
de la descomposición de la cementita, 439
en fundiciones férricas, 439—440
estructura. 93-94
propiedades como whisker, 556
propiedades/aplicaciones, 483
Granallado. 314
Granate de hierro e )'trio (YIG), 761
Granates, 761
Granos. *873*
definición, 65
distorsión durante la deformación plástica, 253, 263-264
Grietas:
configuraciones en cerámicos. 467—468
en cerámicos. 465-469
en la fractura dúctil, 287 288
en la fractura frágil, 289-291
estables vs. inestables, 287
formación, 287
modos de desplazamiento de las superficies. 295
por fatiga y, 310 311
propagación. 287. *Véase también* Mecánica de la fractura
velocidad crítica, 467
vidrio, 615
Grupo fenilo. 121, 123
Grupo metilo, 121
Gutapercha. 133

## H

Halita, estructura. 85, 86, 87
Hall
coeficiente, 705
efecto, 704-706, *870*
voltaje. 705

Hall-Petch, ecuación de, 267
Halógenos, 26
Henrio (unidad de magnetismo), 755
Hercio, 788
Herrumbre. 638, 641
I lexametilendiamina, 636
Hexano, 119
Hibridación de enlaces, en el carbono. 34-36
Hidratación. de cementos, 481-482
Hidrocarburos, 118-121
Hidrocarburos aromáticos (grupos), 120, 519
Hidrocarburos insaturados, 119
Hidrocarburos saturados, 119
Hidrógeno:
  purificación por difusión. 184. 203. 206
  reducción. 649
Hidroplasticidad. 616
Hielo, 40, 329, 332, 346, 382, 384
Hielo seco, 384
Hierro, *Véase también* Aleaciones férricas; Aceros
  «. *véase* Ferrila («)
  como material ferromagnetico. 758
  conductividad eléctrica. 688
  curvas de magnetización (monocristal), 767
  energia de enlace y temperatura de fusión, 32
  ferrila (a), 363. 364, 369, *872*
  límite elástico, resistencia a tracción y ductilidad. 225
  polimorfismo. 97
  propiedades magnéticas. 770
  propiedades térmicas, 738
  radio atómico y estructura cristalina, 75
  sistemas de deslizamiento, 259
  temperatura de Curie, 763
  temperatura de recristalización. 275, 276
  tensión-deformación comportamiento (a tres temperaturas), 226
  textura de laminado. 769
Hilatura, fibras de polímero. 630. *873*
Hilatura por fusión. 630
Histércsis, ferromagnetica, *873*
  materiales magnéticos blandos y duros, 768. 770, 770-773
Histéresis magnética. 765-766, *873*
  factores que afectan. 767
  materiales magnéticos blandos y duros. 768, 770-771
Homopofimcros. 123, 135,*873*
Hookc, ley de. 214, 220, 243, 499
Hormigón, 543-545, *873*
  conductividad eléctrica, 712
  tenacidad de fractura en deformación plana, 296
Hormigón armado. 544-545.*873*
Hormigón asfáltico. 544
Hormigón de cemento Portland. 544
Hormigón postensado., 545
Hormigón pretensado, 545, *873*
HSLA (aceros de alta resistencia y baja aleación), 435, *867*
Huecos, 686, 694, *873*
  concentración (Si, Ge), dependencia de la temperatura, 700
  movilidad:
    influencia de la concentración de dopantes on. 701.702
    influencia de la temperatura en la, 701. 702
    valores para semiconductores seleccionados. 694
  papel, difusión en materiales iónicos. 199
Hueso, como material compuesto. 540
Humectabilidad. 392
I lume-Rothery, reglas de. 150

## I

Iceberg. 329
Imanes de samario-cobalto. 772
Imperfecciones, *véase* Defeclo(s); Dislocaciones
Impurezas:
  conductividad térmica. 743
  difusión, 182
  en cerámicos. 152-153
  en metales, 149-150
  resistividad eléctrica. 690
índice de refracción, 791-792, *873*
  materiales seleccionados, 792
Indices de Miller, 60 63, £73
Inducción magnética, *véase* Densidad de flujo magnético
Ingeniería de materiales, 2 4, 210
Inhibidores, 664, *873*
Inhibidores de la corrosión, 664
Intensidad del campo magnético, 753, 755, *873*
Inlcrconectados. circuitos integrados. 197-198
Interdi fusión, 182, £73
*International Organization for Standardization* (ISO). 819
Inton alo de tensiones, 304. 305
Intonalo de trabajo (vidrio), 612
Intervalo prohibido de energia. 685
Invar, Contenidos Innovadores, 741
  propiedades térmicas, 738
Iridio. 455
ISO. *International Organization for Standardization*. 819
Isobutano. 120. 534
Isobuti leno. 136
Isodeformación, en materiales compuestos reforzados con fibras. 549
Isomería, 120. £73
  estereoisomeria. 132. 134
  geométrica. 133, 134
Isopreno, 133
Isotensión, en materiales compuestos reforzados con fibras, 551
Isoterma eutèctica, 344
Isotérmico, *873*
Isótopos, 19, *873*

## J

Jominy, ensayo, 594.*871*

## K

Kcvlar. *véase* Aramida
Knoop, dureza, 233. 234, 235, 475
Kovar:
  como aleación de baja dilatación, 741
  propiedades térmicas. 738
Kriptón. energía de enlace y temperatura de fusión. 32

## L

Lámelas. 137. £73
Laminado, de metales, 587, £73
Láminas bimetálicas, 734, 741
Larson-Millcr. parámetro de, 319
Láser, 803-806. £73
  argón-ion, 806
  de diodos. 806
  de dióxido de carbono. 806
  Excimer. 806
  neodimio-YAG, 806
  semiconductores, 804-806
  tipos, características y aplicaciones, 806
Latas de estaño. 666
Latas de refresco biodegradables, 814
Látex. 525
Latón, 446. 447, £73
  coeficiente de Poisson, 214
  comportamiento a la fatiga, 308
  comportamiento en el recocido, 275
  comportamiento tensión-deformación, 223
  conductividad eléctrica. 688, 729
  corrosión bajo tensión. 663
  diagrama de fase. 356. 357
  limite elástico, resistencia a tracción y ductilidad, 225
  módulos elástico y de cizalla, 214
  propiedades térmicas, 738
  temperatura de recristalización. 276
Laue. fotografía de. 73. 108
LED. *véase* Diodos emisores de luz
Bragg, ley de. 105-106. £73
Ley de Bragg, 105-106, £73
Ley de Hookc, 214, 220, 243, 499
Ley de Ohm, 681-682, £73
Ley de Wiedemann-Franz, 743
Liberty, rotura de barcos. 5
Limite de fatiga. 306-307. £73
Límite de fluencia inferior, 221
Límite de macla, 163, 165
Limite de resistencia, 306. *Véase también* Limite de fatiga
Límite de solubilidad. 331, *873*
  factores que influyen en las fases sólidas. 150
Limite elástico. 221.497, *873*
  aleaciones de aluminio endurecidas por precipitación, 609
  dependencia del tamaño de grano (latón), 267
  martcnsita revenida. 418
  metales seleccionados, 225
  perfila fina. 413
  polímeros seleccionados. 497
  superior, 221
  valores para varios materiales. 296,836 840

Límite proporcional, 221,*873*
Límites de fase, 163
Limites de grano, 65, 162-163, *873*
energía. 162
de ángulo pequeño. 162. 268
Limites de inclinación. 162. 163
Linea de dislocación, 158. 159. 160.*873*
Linea liquidus. 335, 336, 342, 344. 350, *873*
Línea solidus, 336, 337. 342, 343, 344, *873*
Línea solvus, 344, *873*
Línea Wallner. 469
Líneas de deslizamiento. 261, 263, 264
Lluvia ácida. como factor de corrosión. 664
Longitud critica de fibra. 546
Longitud de referencia. 210
Luminiscencia. 800, *873*
Luz:
absorción, 793 796
dispersión, 799
reflexión, 793
refracción, 791-793
transmisión. 797

## M

Maclado, 265-266
asociado al efecto memoria de forma, 422-423
comparado con el deslizamiento. 266
Maclas, 165
Maclas de recocido, 165
Maclas mecánicas, 165, 265. *Véase también* Maclado
Macromolcculas, 121,*873*
Madera:
calor especifico. 852
coeficiente de dilatación térmica, 846
como material compuesto. 540
conductividad térmica. 849
coste. 861
densidad. 831
módulo de elasticidad, 835
resistencia a tracción, 841
resistividad eléctrica, 855
Madera balsa, paneles sándwich, 572
Madera contrachapada. 571
Maduración artificial. 609. *873*
Magnesia, *véase* Óxido de magnesio
Magnesio:
coeficiente de Poisson, 214
módulos elástico y de cizalla. 214
monocristal, escindido, 73
patrón de difracción, 73
rueda de automóvil, 73
sistemas de deslizamiento, 259
Magnesio-plomo, diagrama de fase, 357
Magnetismo:
conceptos básicos, 752-756
espín electrónico y. 756
Magnetita (piedra imán). 752. 759
magnetización de saturación, cálculo. 761-762
Magnetización, 754,*874*
direcciones fácil y difícil, 767, 769, 776
de saturación. 758, 761-762, 766, *874*
dependencia de la temperatura. 763
ferrila (magnetita), 761-762
níquel. 758-759
Magnetón de Bohr, 756, *874*
Magnificación, determinación a partir de microfotografías, 172
Maleabilidad, *véase* Ductilidad
Mapas de mecanismos de deformación (termofluencia). 319
Marcas de playa (fatiga). 311
Marcas en forma de V, 289, 290
Martensita, 404 406, 410, 419, 420, *874*
adición de aleantes para favorecer la formación de, 411
dureza. 415
dureza vs. contenido de carbono. 416
estructura cristalina, 404
revenido de, 417
transformaciones de fase con memoria de forma, 423
Martensita revenida. 416-418, *874*
dureza vs. contenido de carbono. 416
propiedades mecánicas
vi. temperatura de revenido. 417.420
dependencia del diámetro del cilindro, 602 603, 604
Masa atómica, 18-19
Masa molecular, 125
Materiales:
avanzados. 12-14
ciclo de vida. 817-818
clasificación, 6-11
consideraciones económicas, 815 817
costes, 241-242, 561, 857-861
de diseño, 13
de ingeniería. 818
de nanoingeniería, 13-14
del futuro. 12
desarrollo histórico de. 2
eliminación de, 818
fuentes no renovables de, 14, 818
necesidades actuales y futuras. 14
Materiales amorfos, 48, 67
Materiales auxélicos. 218
Materiales compuestos:
carbono-carbono, 566. *874*
clasificación, 541
comportamiento elástico:
longitudinal. 549-550
transversal, 551-552
comportamiento tensión-deformación, 547-548
con partículas grandes. 541-545. *874*
consolidados por dispersión, 541, 545
costes, 861
de matriz cerámica, 564-566
de matriz metálica, 563-564. *874*
de matriz polimèrica, 557-563, *874*
definición. 11.540
estructurales. 541, 569-571.*874*
híbridos. 566-567, *874*
laminares, 555, 569 571,*874*
con capas alternadas, 570
con capas cruzadas. 570
fibra de carbono-epoxi. Boeing Dreamliner. 573-574
multidireccional, 570
unidireccional, 570
poliméricos, 574
reforzados con fibra de vidrio, 557-558
reforzados con fibra de carbono, 558- 559
reforzados con fibras de aramida, 559- 560
procesos de producción, 567 569
reforzados con fibra de Borsic -, 564
reforzados con fibra de carbono, 558-559, 560
reforzados con fibras. 546-569. *874*
discontinuas y alineadas. 554
carga longitudinal. 547-550
carga transversal, 551 552. 553
continuas y alineadas, 547 553
conformación, 567-569
discontinuas y orientadas al azar, 554-555
eficiencia del reforzamiento, 555
fase fibra. 556-557
fase matriz. 557
influecia de la longitud de fibra, 546-547
influencia de la orientación y concentración de las fibras, 547-555
reforzados con partículas. 541-545.*874*
regla de las mezclas, expresiones. 542, 554, 562
resistencia:
longitudinal, 553
transversal, 553
Materiales cristalinos, 48, 65,*869*
defectos, 144-165
monocristales. 65.*875*
Materiales dieléctricos. 714. 722
Materiales ferroeléctricos, 722 723
Materiales frágiles, choque térmico, 746-747, 748
Materiales inteligentes, 12-13
Materiales isotrópicos. 67. 555, *873*
Materiales magnéticos. 770-773
aleaciones neodimio-hierro-boro, 772-773
aleaciones samario-cobalto, 772
blandos, 768-770,*874*
propiedades, 770
características de baja dilatación térmica. 741
duros, 770-773.*874*
propiedades, 772
Materiales magnctoestrictivos, 12
Materiales moleculares, 42
Materiales no cristalinos. 48, 67,*875*
Materiales policristalinos, 65-66.*876*
deformación plástica. 263-264
Matthiessen. regla de. 689, *877*
Maxwell (unidad de magnetismo), 755
Mecánica cuántica. 20, *874*

Mecánica de la fractura. 291-299, *874*
aplicada a cerámicos. 465-466
polímeros, 504
utilización en diseño. 296-299
Mecánica de materiales, 214
Mecanismos de deformación (polímeros semicristalinos)
deformación elástica. 506-508
deformación plástica. 508. 509
Mecha o estopa. 567
Medio de temple, 598-599
Meissner, efecto. 777
Melamina-formaldehído, unidad repetitiva. estructura, 862
Memoria de forma:
aleaciones, 12,422 424
comportamiento Iconoclástico, 424
transformaciones de fase, 422-423
Memoria EEPROM, 710
Memoria flash, 680, 710
Memoria no volátil, 710
Mercurio:
energía de enlace y temperatura de fusión. 32
temperatura crítica de superconducción, 778
Mero, unidad repetitiva. 121
Metaestabilidad, *874*
de microestructuras. 398
Metal dorado. 446
Metal Muntz, 446
Metales, *Véase también* Aleaciones; Materiales cristalinos
alcalinos, 26, 43
alcalinotérreos, 27
calor específico, valores, 738, 849 850
coeficiente de Poisson, 214, 835-836
coeficiente lineal de dilatación térmica, valores, 738, 843-844
como conductores de la electricidad. 685
conductividad térmica, valores, 738. 846-847
corrosión, *véase* Corrosión
costes. 857-859
de transición. 27
definición. 7.*874*
densidad, valores. 828-830
endurecimiento, *véase* Endurecimiento de metales
estructuras cristalinas, planos compactos, 100-101
estructuras de bandas de energía electrónica, 685
fabricación, 585 590
módulo de elasticidad, valores, 214, 831-833
módulos de cizalla, 214
nobles, 455
oxidación, 666-669
propiedades ópticas, 790-791
refractarios, 452,454
resistividad eléctrica, valores. 852-853
tenacidad a fractura para seleccionados. 296, 841-842
Metaloides (scmimctalcs), 41
Metano, 34, 35, 94, 119
energía de enlace y temperatura de fusión, 32
Mica, 92, 722
constante dieléctrica y rigidez dieléctrica. 716
Miera, 166
Microconstituyentes, *Véase también* fases microconstituyentes específicas:
definición. 354, *874*
en aleaciones eutécticas, 354
en aleaciones de acero. 366-372
Microelectrónica, 711 712
Microestructura. 166, *874*
abrasivo cerámico, 481
acero hipcrcutcctoide, 372
acero hipoeutcctoidc, 369
aleación de aluminio endurecida por precipitación. 608
aleación hierro-cromo de una sola fase, 168
austenita. 364
bainita. 402
carburo cementado. 543
cauchos reforzados con negro de humo-, 543
cerámico sinterizado. 621-622
cinta magnética, almacenamiento, 775
circuito integrado. 197, 680, 711
corrosión bajo tensión del latón. 663
desarrollo en aleaciones
eutécticas, 348 355
hierro-carbono, 366 374
isomorfas, 341 342
disco duro, 751,775
esferoidita, 404
esferulita, 117, 138
eutectica (plomo-estaño). 352
examen microscópico, 167-171
ferrila (a), 364
fundición de grafito compacto. 441
fundición gris. 441
fundiciones férricas. 441.443
influencia de la velocidad de enfriamiento. 596-597
intercara reversible, aleación eutèctica Al-Cu, 353
latón durante recristalización y crecimiento de grano, 274
martensita, 405
martensita revenida, 417
metaestable, 333
metal policristalino antes y después de deformación. 264
microfisuración en óxido de polifenilcno, 504
micrografia electrónica (alta resolución)- monocristales de (CeO. 5Zr0, 5)02, 143, 164
perfila. 367,401
perfila gruesa y fina. 401
porcelana. 460.619
rangos de varias características estructurales, 170
superficie de fractura de vidrio. 468-469
vitrocerámica, 478
Microfisuración. 503
Microfotografias. *\66.874*
Microgrietas, 292
en cerámicos. 466.489
Micrómetro. 166
Microporos, 288, 503, 504
Microscopía. 166-172, £74
Microscopía electrónica. 168-169
Microscopía electrónica de transmisión. 161, 164, 169, £74
Microscopía óptica, 167 168, 170
Microscopio de sonda de barrido, 13, 169-170, £74
Microscopio electrónico de barrido, 169,*874*
Miller, índices de, 60-63, *873*
Millcr-Bravais, sistema de índices, 57
Modelo de cadenas plegadas, 137,*874*
Modelo de esfera rígida. 49
Modelo de la mecánica ondulatoria. 20.*874*
Modelos atómicos:
de Bohr. 20.21, £74
mecánica ondulatoria. 20. 21. £74
Modificadores de red (vidrio). 90
Módulo de cizalla. 216
metales seleccionados. 214
relación con el módulo de elasticidad. 218
Módulo de elasticidad, 214, £74
anisotropia, 67, 246
cerámicos seleccionados, 471,833 834
cobre reforzado con tungsteno, 542
dependencia de la dircccionalidad en cristales cúbicos, 246
dependencia de la temperatura:
clastómeros, 512
metales, 216
enlace atómico y, 215-216. 246
influencia de la porosidad, en cerámicos, 474
materiales reforzados con fibra seleccionados. 556. 834
metales seleccionados. 214. 831-833
nanotubos de carbono. 487
polímeros seleccionados. 497, 834
relación con el módulo de cizalla. 218
valores para varios materiales. 831 835
valores para varios tipos de materiales (gráfico de barras), 7
y fatiga térmica, 315
y tensiones térmicas, 745, 746, 750
Módulo de fluencia, 503
Módulo de relajación. 500-502, 534, *874*
Módulo de relajación viscoclástico, 500-502
Módulo de resiliencia, 225-226
Módulo de rotura. 470. 471. *Véase también* Resistencia a flexión
Módulo de Young. *Véase* Módulo de elasticidad

Módulo especifico, 450, 546,*874*
materiales reforzados con fibra seleccionados. 556
Módulo secante, 215
Módulo tangente, 215
Mohs, escala de dureza, 231,235
Mol. 19,575
Molaridad, 642.*875*
Moldeo
a la cera perdida, 588
a la espuma perdida. 586. 588-589
de metales. 588-589
de plásticos, 627, 629.*875*
en arena, 588
en barbotina, 610, 617-618
en barbotina. 617-618, 575
en cinta. 622-623
en coquilla. 588
por compresión, plásticos. 627 628
por drenaje, 617, 617
por inyección. 628
por soplado, plásticos. 629
por transferencia, plásticos. 627
Moléculas polares, 37 38, *875*
Molibdeno, 452, 454
coeficiente de Poisson. 835
densidad. 829
limite elástico, resistencia a tracción, ductilidad, 225, 839
módulo de elasticidad. 833
propiedades como alambre. 556
propiedades térmicas. 844. 647, 850
radio atómico y estructura cristalina, 75
sistemas de deslizamiento, 259
Momento de inercia, 470. 493, 562
Momento dipolar. 716
Momentos magnéticos. 753, 755-756
cationes, 759 761
de espín, 23, 756
valores para cationes, 761
Monel, 455
Monocristal de granate. 66
Monocristales, 65,*875*
deslizamiento en, 260-263
Monómeros. 121,575
Montmorillonita, como nanopartícula. 575
Moscovita (mica). 92
Movilidad, de transportadores de carga, 687, 575
influencia del contenido de dopantc, 701, 702
influencia de la temperatura. 702
iónico, 713
valores para semiconductores seleccionados. 694
Movilidad electrónica. 687-688
influencia de la temperatura. 701, 702
influencia del contenido dopante, 701,702
semiconductores seleccionados. 694
Movimiento de dislocaciones. 254. 255-256
analogía con el movimiento de una oniga, 256
en cerámicos, 471 472
en los limites de grano, 266-268
influencia en el limite clástico. 266-267
recuperación y. 272-273
Mullita, 464
módulo de elasticidad, 471
resistencia a flexión, 471

## N

Nanoarcillas, 574
Nanocarbonos, 486—491, *875*
propiedades, 487
Nanocompuestos, 574-576, *875*
aplicaciones, 575-576
como barrera antifuegos, 575
como barrera antigas, 575
para almacenamiento de energía, 575
para aumentar la resistencia mecánica, 576
para disipación electrostática. 576
para restauraciones dentales. 575-576
Nanocristales, 574-575
Nanomatcriales, 13 14
Nanopartícula, 574
influencia del tamaño. 13, 574
Nanotecnología, 13
Nanotubos de carbono. 13.487-488
aplicaciones, 488
en nanocompuestos, 574
propiedades. 487
NBR. *véase* Caucho al nitrito (NBR)
Negro de humo, como refuerzo de elastómeros, 523, 543
Ncodimio-hicrro-boro imanes, 772-773
Neoprcno. 524. 671
Nernst. rcuación de. 645
Neutrinos, 18
Neutrones, 18
N icromo, 691
Niobato de potasio. 724
Niobio. 452
Níquel, 454, 455
coeficiente de Poisson, 214
como material fcrromagnético, 758
con toria dispersa ( I D). 545
curvas de magnetización (monocristal), 767
limite elástico, resistencia a tracción y ductilidad, 225
magnetización de saturación. 758-759
módulos elástico y de cizalla. 214
propiedades térmicas. 738
radio atómico y estructura cristalina, 75
sistemas de deslizamiento, 259
temperatura de Curie. 763
temperatura de recristalización. 276
Nitinol, 422-424
Nitruro de silicio:
distribución de resistencia a fractura. 467
dureza. 475
módulo de elasticidad. 471
propiedades como whisker, 556
resistencia a flexión, 470
Niveles de energía (estados), 20-24.684-685
No estequioinétrico. 147-148
Nombres comerciales:
de elastómeros. 524
de plásticos. 521-522
Normalizado. 410, 592.*875*
Nube de electrones, 20, 22, 36
Nucleación, 386-393, *875*
heterogénea, 392-393
homogénea. 386-392
Núcleo, partículas de fase. 386
Núcleo de iones, 36
Núcleos de transformadores, 67, 769
Número atómico. 18. *875*
Número de Avogadro, 19
Número de tamaño de grano (ASTM), 171
Números cuánticos, 21-24, *875*
azimutal. 22
magnético. 23. 756
principal. 21.24
Números de coordinación, 76,78, 82 84,*875*
Nylon
comportamiento a la fatiga. 505
nombres comerciales, características y aplicaciones. 521
Nylon 6,6:
conductividad eléctrica, 712
constante dieléctrica y resistencia dieléctrica. 716
densidad, 497, 831
propiedades mecánicas, 497, 834, 836, 840. 842
propiedades térmicas, 738
resistencia a la degradación. 671
temperaturas de fusión y transición vitrea, 517, 866
unidad repetitiva, estructura, 125, 863

## O

Oersted (unidad de magnetismo), 755
Ohm, ley de. 681-682, *873*
Opacidad, 789, *875*
en aislantes, 799-800
en semiconductores, 795
Operaciones de hcchurado (metales). 586-588
Orbitales electrónicos. 20
formas. 22-23
Oro, 455
conductividad eléctrica. 688
propiedades térmicas, 738
radio atómico y estructura cristalina. 75
sistemas de deslizamiento, 259
Osmio, 455
Oxidación. 640. 666-669. *875*
cinética. 668-669
metales. 666-669
Óxido (herrumbre), 638, 641
Oxido de aluminio:
coeficiente de Poisson, 836
como whiskers y fibras. 556
comportamiento tensión-deformación, 472
conductividad eléctrica, 712
dureza, 475
indice de refracción. 792

Oxido de aluminio *(continuación)*
microestructura sintetizada. 622
módulo de elasticidad. 471
propiedades térmicas, 738
resistencia a flexión. 471
tenacidad de fractura en deformación plana, 296
transparencia, 4, 799
Óxido de aluminio-óxido de cromo, diagrama de fases. 462
Óxido de berilio. 480
Óxido de cobre, bario e ytrio. 778
Óxido de magnesio:
energía de enlace y temperatura de fusión, 32
índice de refracción, 792
módulo de elasticidad. 471
propiedades térmicas, 738
resistencia a flexión. 471
Óxido de magnesio-óxido de aluminio, diagrama de fases, 463
Oxido de manganeso, como material anti ferromagnetico, 759
Ozono, degradación de polímeros. 671. 672-673

## P

Paladio. 184, 203.455
Panal de abeja, estructura, 572, 574
uso en el Boeing Dreamliner, 574
Paneles sándwich, 571-572,*875*
aplicaciones, 572
uso en el Boeing 787 Dreamliner. 579
Paneles solares. 785
Par(de fuerzas). 211
Parafinas. 119
Paramagnetismo, 756 757, 765 766, *875*
Parámetro de eficiencia de la fibra, 554
Parámetro de Larson-Millcr, 319
gráficos del, 320, 328
Parámetros de red. 50.*875*
Pared de dominio ferromagnètico, 165
Paredes de un dominio, 764
Pares difusores. 181,204
Pares galvánicos, 642
Pascal-scgundo, 473
Pasividad. 655-656. *875*
Pauli. principio de exclusión de, 24. *876*
Películas:
de polímero retráctil. 512
polímero. 526-527
retráctil (polímero), 512
Pentano. 119
Pérdida dieléctrica, 722
Perfil de concentración. 184.*875*
Perfiles de fractura. 288,499
Periclasa, 479.480. *Véase también* Óxido de magnesio
Perlita, 367,*875*
colonias, 367
como material compuesto, 540
ductilidad vs. temperatura de transformación. 415
dureza vs. temperatura de transformación, 415
fina. 400. 401. 410, 414,*875*
formación de, 368, 398-402,410. 419
gruesa. 400. 401.410.*875*
propiedades mecánicas, 412-414.420
Permalloy (45). propiedades magnéticas. 770
Permeabilidad (en polímeros). 199
Permeabilidad inicial. 764-765
Permeabilidad magnética. 754, 755. 787. 792.*875*
Permeabilidad relativa. 754, 755.*875*
Permitividad, 31,715. 787. 792,*875*
Permitividad relativa, *véase* Constante dieléctrica
Pcrovskita, estructura, 86, 723, 778
Peso atómico, 19, *875*
aleaciones metálicas, ecuaciones para, 156
Peso molecular, *875*
distribución, 125-127
influencia en el comportamiento mecánico, polímeros. 508, 510
influencia en las temperaturas de fusión y transición vitrea de un polímero, 518-519
másico medio. 126. 128
numérico medio. 126. 127-128
PET, *véase* Poliéster(es)
Piedra imán (magnetita), 752. 759
Pieza verde. 618. *875*
Piezoelectricidad. 723-724.*875*
Pilas de concentración, 658
Pilas electroquímicas. 642 643
Pilling-Bedworth, relación, 667, *877*
Planck, constante de, 788, *869*
Plano de deslizamiento, 255, 257, 258
Planos cristalográficos, 60-65
cristales hexagonales, 63-64
difracción por, 103-104
disposiciones atómicas, 97
familias, 97
planos compactos, cerámicos. 101-103
planos compactos, metales. 100-102
Plásticos. 520-523.*875*
biodégradables. 814, 822-823
biorrenovables. 822-823
características y aplicaciones. 521-522
en materiales compuestos. 543
técnicas de conformación. 627-629
Plastificantes, 626.*875*
Plata, 455
conductividad eléctrica, 198, 688
energía de enlace y temperatura de fusión, 32
propiedades térmicas, 738
radio atómico y estructura cristalina, 75
sistemas de deslizamiento. 259
"sterling", 149, 455
Platino. 455
conductividad eléctrica. 688
radio atómico y estructura cristalina. 75
Plomo. 455
patrón de difracción. 107
radio atómico y estructura cristalina. 75
temperatura crítica de supcrconducción, 778
temperatura de recristalización. 276
Plomo-estaño, diagrama de fase. 345. 348-355
Poise. 473
Poisson. coeficiente de. 217.*868*
Polaridad directa. 707. *875*
Polaridad inversa. 707. 708.*875*
Polarización. 716.*876*
de orientación. 720.*876*
electrónica. 720, 721, 789.*876*
iónica. 720,*876*
por activación, 649 650, 674, *876*
por concentración, 650 652, *876*
Polarización (corrosión), 648 651.*875*
velocidades de corrosión de la, 652 654
Poli(adipamida de hexametileno), *véase* Nylon 6,6
Poli(cloruro de vinilo) (PVC):
códigos de reciclaje y productos, 821
densidad. 831
propiedades mecánicas. 497
temperaturas de fusión y transición vitrea, 517, 866
unidad repetitiva, estructura. 123. 124. 865
Poli(dimetilsiloxano), 523
resistencia a la degradación, 671
temperaturas de fusión y transición vitrea. 866
unidad repetitiva, estructura, 523, 863
Poli(etilen tereftalato). *Véase* Poli(tereftalato de etileno) (PET); Poliéster(s)
Poli(fluoruro de vinilo):
temperaturas de fusión y transición vitrea. 866
unidad repetitiva, estructura, 865
Poli(metacrilato de metilo) (PMMA):
comportamiento a la fatiga. 505
comportamiento tensión-deformación como función de la temperatura. 497
conductividad eléctrica. 712
densidad. 831
índice de refracción. 792
módulo de relajación. 534
nombres comerciales, características y aplicaciones, 521
propiedades mecánicas. 497
temperaturas de fusión y transición vitrea, 866
tenacidad de fractura en deformación plana, 296, 842
unidad repetitiva, estructura, 125, 864
Poli(meti) mctacrilato). *Véase* Poli(mctacrilato de metilo) (PMMA)
Poli(naftalato de etileno), como cinta para almacenamiento magnético, 776
Poli(sulfuro de fenileno) (PPS). 560
temperaturas de fusión y transición vitrea, 866
unidad repetitiva, estructura. 864

Poli(tcrcftalamida de parafenileno), *véase* Aramida
Poliftcrcftalato de ctileno) (PET), *véase* Polièsteri es)
Poliacctilcno, unidad repetitiva, estructura. 713
Poliacrilonitrilo (PAN):
fibras de carbono, 559
temperaturas de fusión y transición vitrea, 866
unidad repetitiva, estructura. 136. 862
Poliamida-imida (PAI),
temperatura de transición vitrea, 866
unidad repetitiva, estructura. 862
Polibutadicno, *véase* Butadieno
Poi icarbonato:
densidad. 497
nombres comerciales, características, y aplicaciones, 521
propiedades mecánicas, 497
reforzado vs. no reforzado, propiedades, 555
resistencia a la degradación. 671
temperaturas de fusión y transición vitrea, 517, 866
tenacidad de fractura en deformación plana. 296, 842
unidad repetitiva, estructura. 125. 863
Policloropreno, *véase* Cloroprcno
Policlorotrifluorctileno. unidad repetitiva de estructura. 863
Policloruro de vinilideno:
temperaturas de fusión y transición vitrea, 866
unidad repetitiva, estructura. 865
Poliésterfes):
cinta de almacenamiento magnético, 776
códigos de reciclaje y productos (PET), 821
comportamiento a la fatiga (PET), 505
densidad (PET). 479
en materiales compuestos de matriz polimèrica, 560
nombres comerciales, características y aplicaciones. 522
propiedades mecánicas (PET). 497
resistencia a la degradación (PET). 671
temperaturas de fusión y transición vitrea (PET), 517, 866
unidad repetitiva, estructura (PET), 125. 863
Poliestireno:
comportamiento a la fatiga. 505
comportamiento viscoelástico, 500-501
conductividad eléctrica. 712
densidad. 497. 831
índice de refracción. 792
nombres comerciales, características y aplicaciones, 521
propiedades dieléctricas. 716
propiedades mecánicas, 497
propiedades térmicas. 738
resistencia a la degradación. 671
temperaturas fusión y transición vitrea, 517, 866
tenacidad de fractura en deformación plana, 296, 842
unidad repetitiva, estructura. 124, 865
Polictcreter-cctona (PEEK), 560
temperaturas de fusión y transición vitrea. 866
resistencia a la degradación. 671
unidad repetitiva, estructura. 863
Polietcrimida (PEI), 560
Polictileno, 121-122, 124
códigos de reciclaje y productos, 821
comportamiento a la fatiga. 505
conductividad eléctrica, 712
constante dieléctrica y resistencia dieléctrica, 716
densidad. 96.497, 831
estructura cristalina del, 95
indice de refracción. 792
monocristales, 137
nombres comerciales, características y aplicaciones. 521
peso molecular ultra-alto
propiedades mecánicas. 497
propiedades térmicas, 738
resistencia a la degradación, 671
temperaturas de fusión y transición vitrea, 517, 866
Polilluoruro de vinilideno:
temperatura de transición vitrea. 866
unidad repetitiva, estructura. 865
Poliimidas:
materiales compuestos de matriz polimèrica, 560
temperatura de transición vitrea. 866
unidad repetitiva, estructura. 864
Poliisopreno. *véase* Caucho natural (poliisopreno)
Polimerización. 122.623-625
grado de. 127
por adición. 623-624. *876*
por condensación. 624-625, *876*
por reacción en cadena. *Véase* Polimerización por adición
Polímeros. 9-10. *121.876. Véase también* Plásticos
ABS, 521
aditivos. 625-627
aplicaciones. 525-527
avanzados, 527-530. 532
biodegradables. 814. 822-823
biorrenovables, 822-823
características mecánicas. 505-506
clasificación (características moleculares), 234
coeficiente de dilatación térmica, valores. 738, 845
coeficiente de Poisson, valores. 836
como aislantes. 713, 722
como diodos emisores de luz. 801-802
comportamiento tensión-deformación. 496-498
conductores, 713-714
conductividad térmica, valores, 738, 848-849
configuración molecular. 131-134
conductores, 713-714
costes, 860-861
cristalinidad. 94-96, *869*
cristalización, 515-516
cristales, 137-139
cristal liquido. 528-529
de escalera, 673
de cristal líquido. 528-529,*876*
defectos en. 153-154
definición. 9. 121
degradación de. 670-673
degradación por exposición a la intemperie, 673
densidad. 95.497,830-831
difusión en, 199-201
ductilidad, valores. 497, 840
elastómeros. 512-514. 523-524
entrecruzamiento, *véase* Entrecruzamiento
esferulitas en. 117, 137-138, 508. 511
cstcreoisomcria, 132-133
estructura molecular. 130-131
fibras. 525
forma molecular. 128-129
fusión de, 516
!linchamiento y disolución. 670-671
índices de refracción. 792
límite clástico, valores, 497. 840
lineales, 130,*876*
mecánica de la fractura. 504
módulo de elasticidad, valores. 497. 834
naturales, 118
opacidad y translucidez. 799
peso molecular, 125-128
propiedades eléctricas, 712. 713-714. 716, 854
propiedades mecánicas. 496-506
factores que afectan. 508. 510-511
valores de. 497. 834. 836. 840. 842
propiedades térmicas, 740. 744
química molecular. 121-125
radiación, efectos, 672
ramificados. 130. 131,576
resistencia a tracción, valores, 497, 840
semicristalinos. 94.137.506-508. 509. 510
deformación elástica. 506-508
deformación plástica. 508. 509
temperaturas de transición vitrea. 517,866
temperaturas de fusión. 517. 866
tenacidad a fractura, valores. 296. 842
tennoestables. 134,579
termoplásticos, 234-235,576
características y aplicaciones. 521-522
resistencia a la degradación. 671
técnicas de conformado. 627-629
tipos de. 118
transición vitrea. 516
tri funcionales. 123,*879*
viscoelasticidad, 499-503

Polimorfismo. 97, *876*
Polióxido de fcniicno (PPO), unidad repetitiva, estructura, 864
Polipropileno, 123
cinética de cristalización. 515
códigos de reciclaje y productos, 821
comportamiento a la fatiga. 505
densidad. 497, 831
índice de refracción. 792
nombres comerciales, características y aplicaciones, 521
propiedades mecánicas, 497
propiedades térmicas, 738
resistencia a la degradación. 671
temperaturas de fusión y transición vitrea, 517, 866
tenacidad de fractura en deformación plana, 842
unidad repetitiva, estructura. 124, 864
Polisobutileno:
temperaturas de fusión y transición vitrea. 866
unidad repetitiva, estructura. 136, 864
Politctrafluoretilcno, 123, 124
comportamiento a la fatiga, 505
conductividad eléctrica. 712
constante dieléctrica y resistencia dieléctrica, 716
densidad. 831
índice de refracción. 792
propiedades mecánicas, 497
propiedades térmicas, 738
resistencia a la degradación. 671
temperaturas de fusión y transición vitrea. 517, 866
unidad repetitiva, estructura. 124, 865
Polvo, técnicas de difracción de rayos X. 106-108
Polvo de aluminio sinterizado (SAP), 545
Porcelana. 460.616
blanca. 475,478,615.*876*
conductividad eléctrica. 712
constante dieléctrica y resistencia dieléctrica, 716
microestructura, 460. 619
Porcentaje en átomos. 155.*876*
Porcentaje en peso, 154-155. *876*
Porosidad:
cerámicos. 473
cerámicos refractarios. 479
formación durante la sinterización, 620-621
influencia de la resistencia a flexión, cerámicos. 473
influencia en el módulo de elasticidad, cerámicos. 473
influencia en la conductividad térmica. 744
translucidez y opacidad. 799
Portadores mayoritarios de carga. 696
Portadores minoritarios de carga. 696
Posición octaédrica, 102. 760. *876*
en FCCyBCC, 150-151,365
Posición tctraédrica, 151, 102, 760, *876*
FCCy BCC, 150-151,365
Postdeposición (tcrmomigración), 195
Potenciales de electrodo, 642-643
valores de, 644
Predeposición, etapa (difusión en semiconductores), 194. 195
Preformas. 612, 629
Preprcg (prcimpregnado), procesos de producción, 568, *876*
Prevención de la corrosión, 664-666
Primera ley de Fiek, 184, 742, *876*
para polímeros, 199
Principio de acción combinada. 540. *876*
Principio de exclusión de Pauli. 24, *876*
Proceso de flotación (vidrios de ventanas). 613
Producto energético, magnético, 770-771
Productos de arcilla, contracción. 618
Profundidad de difusión, difusión. 196
Propano. 119
Propiedades, *876*
categorías de, 3
Propiedades mecánicas
tamaño de grano y, 267, 277-278
variabilidad. 237-239
Propiedades ópticas, 786
de metales, 790-791
de no metales. 791 -800
Propiedades térmicas, 735
materiales seleccionados, 738. 849-852
Protección catódica, 657. 665-666, 675
Protones. 18-19
PTFE, véase Politctrafluoretilcno
Puente, suspensión. 208
Pultrusión, 567-568
Pulvimetalurgia. 589.*876*
Punto de deformación (vidrio), 612, *876*
Punto de fusión (temperatura):
cerámicos, 612
factores que afectan (polímeros). 518
polímeros. 516-517, 866
vidrios. 611, *876*
y energía de enlace para materiales seleccionados. 32
Punto de recocido, vidrio. 612. 632,*876*
Punto invariante. 334
Punto triple. 334
Pyrex (vidrio):
choque térmico, 746
composición. 476
densidad. 830
índice de refracción. 792
propiedades mecánicas. 833. 836. 839
propiedades térmicas. 738. 844, 848. 851
resistividad eléctrica. 854
tenacidad de fractura en deformación plana. 842
Pyroceram:
coeficiente de Poisson. 836
composición. 476
densidad. 830
módulo de elasticidad. 471
propiedades térmicas, 738, 844. 848, 851
resistencia a flexión, 470
resistividad eléctrica, 854
tenacidad de fractura en deformación plana, 842

## Q

Quarks. 18
Química molecular, polímeros. 121-125.*876*

## R

Radiación, efecto sobre polímeros, 672
Radiación electromagnética, 786-788
interacciones con átomos/electrones, 789 790
Radios atómicos, de metales seleccionados. 75
Radios iónicos. 84
Rayos X. 786-787
Reacción pcritéctica, 358. *877*
Reacciones electroquímicas. 640-647
Reacciones eulécticas. 344. 351,576
sistema hierro-carburo de hierro. 365
Reacciones cutcctoidcs, 358, 365, *876*
cinética, 399-400
sistema hierro-carburo de hierro, 365
Reciclaje:
cuestiones en ciencia e ingeniería de materiales, 819 821
de latas de refresco, 814
de materiales compuestos. 824
de metales. 820
de plásticos y caucho. 820-821
de vidrio. 820
Recocido. 410. 591-593. 631,*877*
aleaciones férricas. 592-593.631
vidrio. 614
Recocido de eliminación de tensiones, 591-592,570
Recocido total, 410, 591,593, 577
Recombinación, electrón-hueco, 707, 795
en diodos emisores de luz, 801
Recristalización, 273 276, 591.577
cinética del cobre, 396
efecto sobre las propiedades. 275
velocidad, 273
Rectificación. 706-708
Recubrimientos (polímero), 525-526
Recuperación. 272-273.577
Recuperación elástica (deformación), 230. 577
Redes, 49, 577
Reducción (electroquímica), 640, 577
Reducción de sección, porcentaje (estricción), 224
Reflectividad, 789, 793
Reflexión, 793, 577
Refracción, 791-793.577
índice de. 791-792, *873*
Refractarios (cerámicos). 475.478^180.577
corrosión. 669
Refractarios básicos. 480

Refractarios de arcilla. 479
Región correosa, polímeros, 501
Región de congelación. 700
Región gomoclástica, polímeros. 501. 502
Regla de Hund. 782
Regla de la palanca. 338. 339, *877*
Regla de la palanca inversa, *véase* Regla de la palanca
Regla de las fases de Gibbs. 360-362. *877*
Regla de las mezclas. *877*
  aleaciones multifase. 421
  materiales compuestos. 542. 552, 553. 554, 562
  resistividad eléctrica. 690
Regla de Matthiessen, 689, *877*
Reglas de Hume-Rothery, 150
Relación de Pilling-Bedworth, 667, *877*
  metales seleccionados, 668
Rellenos, 626, *877*
Relojes de pulsera, aleaciones de baja dilatación, 741
Remanencia (inducción remanente), 765,*877*
Rendimiento (materiales), 3.
Resiliencia. 225-226. *877*
Resina, polímero. 557
Resina epoxi:
  materiales compuestos de matriz polimérica, 560
  nombres comerciales, características, aplicaciones, 522
  resistencia a la degradación, 671
  unidad repetitiva, estructura, 862
Resinas fenol ¡cas, nombres comerciales, características, aplicaciones, 522
Resistencia (eléctrica), 681 682
Resistencia a fatiga, 307, *877*
Resistencia a flexión, 469-471,*877*
  influencia de la porosidad en cerámicos, 473-474
  valores para cerámicos seleccionados, 471,839-840
Resistencia a fractura. 222.470
  cerámicos. 469
  distribución de. 465-466
  influencia de la porosidad. 473
  influencia del tamaño de la muestra. 466. 556
  valores para tipos de materiales (gráfico de barras). 8
Resistencia a tracción, 221 222.*877*
  correlación con la dureza, 236
  influencia de la recristalización, 275
  martensita revenida, 418
  materiales compuestos reforzados con fibra, 552-553
  materiales reforzados con fibra seleccionados, 556
  metales seleccionados, 225, 836-839
  nanotubos de carbono, 487
  perfila fina. 413
  polímeros seleccionados. 497. 840
  rangos para tipos de materiales (gráfico de barras). 8
  valores para tipos de materiales (gráfico de barras). 8
  valores para varios materiales, 836-841
Resistencia al choque térmico. 746
Resistencia al desgarro, polímeros. 506
Resistencia al impacto, polímeros. 505
Resistencia específica, 450, 546,*877*
  materiales reforzados con fibra seleccionados, 556
Resistividad eléctrica, 682, *877. Véase también* Conductividad eléctrica
  metales:
    influencia de las impurezas. 690. 729
    influencia de la deformación plástica, 689, 690
    influencia de la temperatura. 689-690
  valores de varios materiales, 852-855
Retardantes de llama, 627,*877*
Rigidez, *véase* Módulo de elasticidad
Rigidez dieléctrica, 722,*877*
  de cerámicos y polímeros. 716
Rockwell, ensayos de dureza, 231-232
Rodio, 455
Rotura, 316, ¿?77
Rotura del enlace, en polímeros. 672-673
Rubí. *Véase también* Óxido de aluminio
  características ópticas. 798
  láseres. 803-806
Ruptura dieléctrica. 707, 708. 722
Rutenio. 455

## S

Sal de Rochclle, 723
Saturación, semiconductores extrínsecos. 699
SBR. *véase* Caucho de butadieno-estireno
Schmid. factor de. 282
Schottky, defecto, 147, 199, *869*
Secado, productos de arcilla, 618
Segmentos de reparto, 337, ¿?77
Segunda ley de Fick, 185, 195, 749,*877*
  soluciones a la, 186. 195,203
SEM (Microscopio electrónico de barrido). 169, *874*
Semiconductores:
  absorción de luz. 793-796
  concentración de portadores intrínsecos, 695, 700
  costes. 859-860
  definición. 12. 683, *877*
  dependencia de la temperatura:
    concentración de electrones. Si *tipo n.* 700
    concentración de portadores intrínsecos de Ge, 700
    concentración de portadores intrínsecos de Si, 700
    movilidad electrónica. Si. 702
    movilidad de huecos. Si. 702
  difusión en. 194-198
  en computadores. 710
  estructura de bandas de energía electrónica. 685
  extrínsecos, 696-699, *877*
    agotamiento. 699
    concentración de electrones vs. temperatura. 700
    saturación. 699
  intrínsecos. 693-696. *877*
  nanotubos de carbono como. 488
  tipo *n.* 696-697. *877*
  tipo *p.* 697-699.*877*
Semimetales (metaloides). 41
Semipilas estándar. 643-645, *877*
Semirreacciones, 641
Sensibilización por soldadura. 659, 660, *877*
Sensores, 12-13
Señal fotónica, 807
Separación interatómica, 28, 29
Serie fcm. 643-644
  cmf estándar, 643-645
Series galvánicas, 647, *877*
Severidad del temple, 598
SI unidades. 826-827
Silicatos:
  estructura tetraèdrica. 47. 89
  laminares. 91-92
  tipos y estructuras. 90-92
  vidrios. 90
Sílice. 8.90
  como refractario, 479-480
  estructuras cristalina y no cristalina. 68
  fibras para comunicaciones ópticas. 807-809
Sílice fundida *{silice vitrea),* 90
  características, 476, 611
  conductividad eléctrica, 712
  índice de refracción, 792
  módulo de elasticidad, 471
  propiedades dieléctricas, 716
  propiedades térmicas, 738
  resistencia a flexión. 471
*Silice vitrea. Véase Sílice fundida*
Sílice-alúmina, diagrama de fases, 465
Silicio:
  características eléctricas. 694
  concentración de electrones vs. temperatura, *tipo n,* 700
  concentración de portadores intrínsecos vs. temperatura. 700
  conducción en el, 695
  coste. 860
  en MEMS, 485
  energía de enlace y temperatura de fusión, 32
  movilidad elcctrón.'hueco v.v. concentración de impurezas, 701
  movilidad electrón'hueco v.v. temperatura, 702
  tenacidad a fractura. 485
  vacante (de superficie), 145
Sinterización. 620-621, *878*
Sistema(s):
  definición. 331.*878*
  homogéneos vs. heterogéneos. 332

Sistcma(s) cristalino(s), 50-51,*878*
hexagonal. 50
índices de planos. 63-64
índices de direcciones, 57-59
cúbicos. 50. 50
monoclínico, 50. 51
ortorrómbico. 50. 51
romboédrico. 50. 51
tetragonal, 50
triclínico., 50.51
anisotropía, 67
trigonal, *véase* Sistema(s) cristalino(s) romboédrico
Sistema de mazarotas, 588
Sistemas de deslizamiento, 258 260. *878*
metales seleccionados, 259
Sistemas eutécticos:
binarios, 343-348
desarrollo de microcstrueturas, 348-355
Sistemas isomorfos, 335, *873*
binarios, *véase* Aleaciones isomerías binarias
Sistemas microelcctromecánicos (MEMS), 13,485-486. *878*
Sitios intersticiales, FCC y BCC. 150-151
Sobrecalentamiento. 398. *878*
Sobreenvajecimiento. 606. *878*
Sobrevoltaje. 648. 649. 651
Soldadura. 349. 589. 590.*878*
Soldadura eutéctica. 349
Soldadura fuerte, 589, *878*
Soldadura láser, 590
Soldadura libre de plomo. 349
Solidificación direccional, 321
Solidificación unidireccional. 321
Soluciones sólidas, *878*
en cerámicos, 152
en metales, 149-153
intermedias, 355, 359, *878*
intersticiales, 150, \ *52,878*
ordenadas. 355.446
sustitucionales, 150. 152,575
terminales, 355.575
Solutos, 575
definición, 149
Sonar, uso de cerámicos piezoeléctricos en. 723-724
Soplado de vidrio. 612
Sostenibilidad. 819
Subenfriamiento. 390. 398.575
grados para la nucleación homogénea, 391
Suelos, como ambiente de corrosión, 664
Sulfuro de cadmio:
características eléctricas, 693, 694
color, 798
Sulfuro de zinc, características eléctricas. 694
Supcr Invar, 738
como aleación de baja dilatación, 741
Superaleaciones. 454
composiciones. 454
refuerzo con fibras. 563
resistencia a la fluencia. 321
Superconductividad. 776-779. 575
aplicaciones, 778-779
Superconductores, 776
cerámicos, 778
de alta temperatura, 778
propiedades criticas, 778
tipos I y II, 777
Superficie de fractura, cerámicos, 468
Supcnnalloy. propiedades magnéticas, 770
Supcrparamagnctismo, 574
Susceptibilidad magnética, 754. 575
materiales diamagnéticos y paramagnéticos seleccionados, 757
unidades de, 755, 781-782

## T

Tabla periódica, 26-27, *878*
y propiedades de los elementos, 27
Talco, 92
Tamaño de grano, 575
dependencia del tiempo, 277-278
determinación del, 171-174
método de intercepción lineal para la determinación, 171
propiedades mecánicas y, 266-268. 277-278
reducción y endurecimiento de metales, 266-268
refinado por recocido. 593
Tantalio, 452, 454
Tarjetas de memoria flash. 680
Técnicas de fabricación, economía, 816-817
Técnicas microscópicas, rangos de resoluciones útiles, 170
Tcflón, *véase* Politetrafluorelilcno
Tclururo de cadmio, características eléctricas, 694
Telururo de zinc, características eléctricas. 694
TEM (Microscopía electrónica de transmisión), 161. 164. 169,574
Temperatura critica
inferior (aleaciones férricas), 592,575
superconductividad. 776. 778
superior, 592,575
Temperatura de Curie. 763. 575
ferroeléctrica, 723
ferromagnética. 738
Temperatura de Debye, 737
Temperatura de Néel, 763
Temperatura de recristalización. 273, 275. 575
dependencia del contenido de la aleación. 273
dependencia del porcentaje de trabajo en frío, 273, 275
metales y aleaciones seleccionados. 276
Temperatura de transición vitrea. 516. 611. 575
factores que influyen, polímeros. 518.519
valores para polímeros seleccionados. 517, 866
Temperatura ficticia. 611
Temperaturas liquidus:
sistema Ge-Si, 377
soldaduras, 349
Templabilidad. 594-598, 575
Temple:
del acero. 404.416.419. 436-439
vidrio. 466. 614-615. 636
químico. 636
Temple térmico (vidrio). 614-615. 575
Tenacidad. 209. 226-227. 239.575
Tenacidad a fractura. 226. 294-296.575
ensayos, 299-303
materiales compuestos de matriz cerámica, 564 566
valores para distintos tipos de materiales (gráfico de barras), 8
valores para materiales seleccionados, 296, 841-842
Tenacidad a la entalla, 226, 300
Tenacidad de fractura en deformación plana. 295,575
materiales compuestos de matriz cerámica. 564-566
materiales seleccionados. 296. 841-842
Tensión. *Véase también* Comportamiento tensión-deformación
critica (para la fractura). 293
de cizalla. 213. 261.575
resultante. 260
resultante a partir de esfuerzo de tracción. 213-214
de diseño. 239, 575
de relajación, mediciones, 500
de seguridad (tensión de trabajo), 240. 575
de trabajo, 240
efecto en la fluencia, 316-319
ingcnicril, 212,575
media (fatiga), 304, 305,313
normal (resultante de tensión de tracción pura). 213-214
rango (fatiga), 304. 305
residual, *véase* Tensiones residuales
térmica, *véase* Tensiones térmicas
verdadera. 227, *879*
Tensión/deformación verdaderas. 227-228
Tensiones cíclicas, 304-305
Tensiones residuales. 591-592.579. *Véase también* Tensiones térmicas
vidrio. 614
aceros martensíticos, 416
Tensiones térmicas, 315, 745 747, 579
vidrio, 614
Tcnsoactivos, y enlaces secundarios, 39
Tcreftalato de polibutilcno (PBT),
temperatura de fusión. 866
unidad repetitiva de estructura. 863
Tcrmoflucncia, 315-321, 579
cerámicos, 475
en polímeros. 502-503
etapas de la. 315-316
influencia de la temperatura y la tensión. 316-319

Termofluencia *(continuación)*
mecanismos, 319
velocidad en estado estacionario, 316
viscoelástica. 502-503
Termofluencia ensayos de rotura. 316
extrapolación de datos, 319-320
Termomigración (postdeposición), 195
Termostato (funcionamiento). 734
Tesla (unidad magnética). 755, 827
Tetraedro:
de enlace. 41
de materiales. 41
Textura:
laminación (hierro BCC), 769
magnética, 67, 769
Tiempo a rotura (tiempo total a rotura), 316
extrapolación de, 319 320
Tiempo de relajación, 533-534
Tiras bimetálicas, 734, 741
Titanato de bario:
como dieléctrico, 722
como ferroeléctrico. 722, 723
como piezoeléctrico. 724
estructura cristalina. 86. 87. 722-723
Titanato zirconato de plomo. 724
Titanio:
coeficiente de Poisson. 214
densidad. 829
limite elástico, resistencia a tracción y ductilidad, 225
módulos elástico y de cizalla. 214
propiedades térmicas. 843. 847, 850
radio atómico y estructura cristalina, 75
resistividad eléctrica, 853
sistemas de deslizamiento, 259
temperatura critica de superconducción, 778
Torsión. 213
Trabajo en caliente, 275, 586,*879. Véase también* Tratamientos térmicos
Trabajo en trio. *Véase* Endurecimiento por deformación
porcentaje, 269
*Trans, \3\879*
Transductores. 723
Transferencia de calor:
estado no estacionario. 749
mecanismo. 736. 742
Transformación alotrópica (estaño). 98
Transformación atérmica, 405, *879*
Transformación de fase incongruente. 359
Transformaciones activadas térmicamente, 394, *879*
Transformaciones de fases, *879*
atérmica, 405
clasificación, 385-386
congruentes, 359, *879*
efecto memoria de forma, 422-423
Transformaciones multifasc. *véase* Transformaciones de fases
Transformaciones polimórficas, en el hierro. 363-364
Transición dúctil a frágil. 300-303. *879*
polímeros. 503
rotura de los barcos Liberty, 5
y fragilización de revenido, 419
Transición vitrea, polímeros, 516
Transiciones electrónicas, 789-790
metales, 790-791
no metales, 794-796
Transistores, 708-710
Transistores de unión, 708-709. *879*
*n-p-n,* 708-709
*p-n-p,* 708-709
Transistores MOSFET, 708, 709-710. *875*
Translucidez, 789. *879*
aislantes, 799-800
Transmisión (de la luz), 797
Transmisión de automóvil, 180
Transmitancia, 789
Transparencia, 789, *879*
Transportadores de carga:
dependencia de la temperatura. 699-700
mayoritarios vs. minoritarios. 696
Tratables térmicamente, definición de. 445
Tratamientos térmicos. 181. *Véase también* Recocido; Transformaciones de fases
acero. 593-603
corrosión intergranular y, 659
de solución. 605,*879*
densidad de dislocaciones, reducción. 256
fragilización por hidrógeno. 663
morfología de los polímeros. 516
para endurecimiento por precipitación. 605-606
propiedades de los polímeros, 511
recuperación, recristalización y crecimiento de grano. 272-279
vidrio. 614-615
Trefilado:
fibras de polímero. 630. *879*
influencia en las propiedades de los polímeros. 510-511
metales. 586-588, *879*
vidrio. 612-613, 614
Tridimita. 90
Tungsteno (wolframio). 452.454
coeficiente de Poisson. 214
densidad. 829
energía de enlace y temperatura de fusión. 32
limite elástico, resistencia a tracción y ductilidad. 839
módulos elástico y de cizalla. 214
propiedades como alambre. 556
propiedades térmicas. 738
radio atómico y estructura cristalina. 75
resistividad eléctrica. 853
sistemas de deslizamiento, 259
temperatura crítica de superconducción. 778
temperatura de recristalización. 276

## u

UHMWPE (Polietileno de peso molecular ultra-alto). 527. *876*
propiedades como fibra. 556
Unidad de disco duro, 751, 773-775
Unidad de grabación magnética perpendicular. 774-775
Unidad de masa atómica (urna), 19. *879*
Unidades:
parámetros eléctricos y dieléctricos, 718
parámetros magnéticos, 755
SI, 826-827
Unidades magnéticas, factores de conversión, 755
Unidades repetitivas, 121
bifuncionalcs y trifuncionales, 123
tabla de. 124-125, 862-865
Unidireccional, material compuesto laminar. 570
Unión del cemento, 481 482
Unión rectificadora, 706-708, *879*
Uniones *p-n*
para diodos emisores de luz. 801
para rectificadores. 706-708
UNS, sistema de denominación. 436

## V

Vacantes. 146-149,^79
difusión. 182. 198.^70
en cerámicos, 146
en polímeros, 154
número en equilibrio, 145
Valor medio. 237-238
Van der Waals, enlace de, 37-39.*871*
Vector de Burgers, 158, 159, 161.259
cálculo del valor, 282
para FCC, BCC y HCP, 259
Vectores de campo magnético. 753-755
Velocidad crítica (grieta). 467
Velocidad crítica de enfriamiento:
aleaciones férricas. 411
vitrocerámicas, 476 477
Velocidad de arrastre, electrón, 687
Velocidad de corrosión logarítmica. 669
Velocidad de corrosión parabólica. 668
Velocidad de enfriamiento, de barras cilindricas, 599
Velocidad de fluencia en estado estacionario. 316
Velocidad de nucleación. 390
dependencia de la temperatura. 390
homogénea vs. heterogénea. 393
Velocidad de penetración de la corrosión, 648, *879*
Velocidad de transformación, 396,*879*
de fases. 396
dependencia de la temperatura. 394
transformación martcnsítica, 405
Velocidad lineal de corrosión, 669
Vcrmiculita, 575
Vibraciones, atómicas. 165. 736
Vibraciones atómicas. 165. 736, *879*
Vibraciones de red, 736
Vida a fatiga, 307,*879*
factores que la afectan. 312-314
Vidrio:
clasificación. 476

Vidrio *(continuación)*
color. 798
como material amorfo. 67
comportamiento tensión-deformación. 472
composiciones y características de vidrios comerciales. 476
condiciones de abandamiento. 612
condiciones de trabajo. 612, *868*
conductividad eléctrica, 712
coste, 860
de borosilicato:
composición. 476
conductividad eléctrica, 712
viscosidad, 611
de silicato de sodio. 90-91
de sílice, 90
viscosidad. 611
de ventanas, fabricación (proceso de flotación), 613
dureza, 475
E, 556
estructura, 90-91
fabricación de vidrio plano (proceso de flotación), 613
flinl óptico, 476
grietas de superficie, propagación. 466
índice de refracción. 792
metálicos, 459, 688
módulo de elasticidad, 471
propiedades de viscosidad. 612
propiedades dieléctricas. 716
propiedades térmicas, 738
punto de deformación, 612
punto de fusión, 612
recocido. 593.614
resistencia a flexión. 471
resistencia a la corrosión, 669
soda-cal:
choque térmico, 746
composición. 476
conductividad eléctrica. 712
dureza. 475
propiedades dieléctricas, 716
propiedades térmicas, 738
viscosidad. 612
soplado. 610. 612
superficie de fractura (microfotografía), 469
técnicas de conformación, 612-614
temple, 614-615. 636
tenacidad a fractura en deformación plana. 296
tratamiento térmico, 614 615
Vinilos, 522
Viscoelasticidad. 217.499-503. *879*
Viscosidad. 473.635,*879*
dependencia de la temperatura para vidrios, 611
Vitrificación, 619, *879*
Vitrocerámicas, 476-477,*879*
composición (Pyroceram). 476
diagrama de transformación por enfriamiento continuo, 477
fabricación y tratamiento térmico, 615
módulo de elasticidad. 471
propiedades y aplicaciones. 477—478
resistencia a flexión. 471
transparencia óptica, condiciones para la. 799
Voltaje Hall, 705
Vulcanización. 131.513-514, *879*
Vycor, 476

## W

Wallner, línea. 469
Weber (unidad de magnetismo), 755. 827
Whiskers, 294, 556, *879*
Wiedcmann-Franz
—. constante de. 743, 749
—. ley de, 743
Wolframio. *Véase* Tungsteno
Wüstita, 148, 731,733

## Y

Yeso de París. 588, 481.617
Young. *Véase* módulo de elasticidad
Zafiro. *también* Óxido de aluminio
transmitancia óptica, 798
Zinc:
densidad. 830
propiedades mecánicas. 833, 836, 839
propiedades térmicas, 844. 847, 850
radio atómico y estructura cristalina. 75
resistividad eléctrica. 853
sistemas de deslizamiento. 259
temperatura de recristalización, 276
Zirconato de plomo, 724
Zirconia:
coeficiente de Poisson. 836
como refractario. 480
densidad. 830
dureza, 475
endurecimiento por transformación, 565
estabilizada. 463, 565
módulo de elasticidad. 471
resistencia a flexión, 470
resistividad eléctrica, 854
tenacidad de fractura en deformación plana. 842
Zirconia-óxido de calcio, diagrama de fases, 464
Zirconio:
aleaciones, 455
densidad. 830
propiedades mecánicas. 833, 836, 839
propiedades térmicas, 844. 847, 850
resistividad eléctrica, 853
sistemas de deslizamiento, 259
Zona afectada térmicamente. 590
Zona de niebla (cerámicos), 468,469
Zona espejo (cerámicos), 468, 469
Zona estriada, 468-469

# Características de elementos seleccionados

| Elemento | Símbolo | Número atómico | Peso atómico (urna) | Densidad del sólido 20 °C (g/cm') | Estructura cristalina, 20 ″C | Radio atómico (nm) | Radio iónico (nm) | Valencia más común | Punto de fusión (°C) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Aluminio | Al | 13 | 26,98 | 2,71 | FCC | 0,143 | 0,053 | 3 | 660,4 |
| Argón | Ar | 18 | 39.95 | — | — | — | — | Inerte | 189,2 |
| Azufre | S | 16 | 32,06 | 2,07 | Ortorrómbica | 0.106 | 0.184 | 2 | 113 |
| Bario | Ba | 56 | 137,33 | 3,5 | BCC | 0,217 | 0,136 | 2 | 725 |
| Berilio | Be | 4 | 9,012 | 1,85 | HCP | 0,114 | 0,035 | 2 | 1278 |
| Boro | B | 5 | 10,81 | 2,34 | Romboédrica | — | 0,023 | 3 | 2300 |
| Bromo | Br | 35 | 79,90 | — | — | — | 0,196 | 1 | 7,2 |
| Cadmio | Cd | 48 | 112.41 | 8,65 | HCP | 0,149 | 0,095 | 2 | 321 |
| Calcio | Ca | 20 | 40.08 | 1,55 | FCC | 0,197 | 0,100 | 2 | 839 |
| Carbono | C | 6 | 12,011 | 2,25 | Hex, | 0.071 | 0,016 | 4 | (sublima a 3367) |
| Ccsio | Cs | 55 | 132,91 | 1,87 | BCC | 0,265 | 0,170 | 1 | 28,4 |
| Cloro | Cl | 17 | 35.45 | — | — | — | 0,181 | 1 | 101 |
| Cobalto | Co | 27 | 58.93 | 8,9 | HCP | 0.125 | 0,072 | 2 | 1495 |
| Cobre | Cu | 29 | 63,55 | 8,94 | FCC | 0.128 | 0.096 | I | 1085 |
| Cromo | Cr | 24 | 52,00 | 7,19 | BCC | 0.125 | 0,063 | 3 | 1875 |
| Estaño | Sn | 50 | 118,71 | 7,27 | Tctraédrica | 0.151 | 0,071 | 4 | 232 |
| Flúor | F | 9 | 19.00 | — | — | — | 0,133 | 1 | 220 |
| Fósforo | P | 15 | 30.97 | 1,82 | Ortorrómbica | 0,109 | 0,035 | 5 | 44,1 |
| Galio | Ga | 31 | 69,72 | 5,90 | Ortorrómbica | 0,122 | 0.062 | 3 | 29,8 |
| Germanio | Ge | 32 | 72,64 | 5,32 | Cúbica del diam. | 0.122 | 0.053 | 4 | 937 |
| Helio | He | 2 | 4,003 | — | — | — | — | Inerte | 272 (a 26 atm) |
| H idrógeno | H | 1 | 1,008 | — | — | — | 0.154 | 1 | 259 |
| Hierro | Fe | 26 | 55.85 | 7,87 | BCC | 0,124 | 0,077 | 2 | 1538 |
| Litio | Li | 3 | 6,94 | 0,534 | BCC | 0,152 | 0.068 | 1 | 181 |
| Magnesio | Mg | 12 | 24,31 | 1,74 | HCP | 0.160 | 0.072 | 2 | 649 |
| Manganeso | Mn | 25 | 54,94 | 7,44 | Cúbica | 0,112 | 0,067 | 2 | 1244 |
| Mercurio | Hg | 80 | 200,59 | — | — | — | 0,110 | 2 | 38,8 |
| Molibdeno | Mo | 42 | 95.94 | 10,22 | BCC | 0,136 | 0,070 | 4 | 2617 |
| Neón | Ne | 10 | 20.18 | — | — | — | — | Inerte | 248,7 |
| Niobio | Nb | 41 | 92,91 | 8,57 | BCC | 0.143 | 0.069 | 5 | 2468 |
| Níquel | Ni | 28 | 58,69 | 8,90 | FCC | 0,125 | 0,069 | 2 | 1455 |
| Nitrógeno | N | 7 | 14,007 | — | — | — | 0,01-0,02 | 5 | 209,9 |
| Oro | Au | 79 | 196,97 | 19,32 | FCC | 0,144 | 0,137 | 1 | 1064 |
| Oxígeno | O | 8 | 16.00 | — | — | — | 0.140 | 2 | 218,4 |
| Plata | Ag | 47 | 107.87 | 10,49 | FCC | 0,144 | 0.126 | 1 | 962 |
| Platino | Pt | 78 | 195.08 | 21,45 | FCC | 0.139 | 0.080 | 2 | 1772 |
| Plomo | Pb | 82 | 207,2 | 11,35 | FCC | 0,175 | 0,120 | 2 | 327 |
| Potasio | K | 19 | 39,10 | 0,862 | BCC | 0,231 | 0.138 | 1 | 63 |
| Silicio | Si | 14 | 28,09 | 2,33 | Cúbica del diam. | 0,118 | 0,040 | 4 | 1410 |
| Sodio | Na | 11 | 22,99 | 0,971 | BCC | 0,186 | 0.102 | 1 | 98 |
| Titanio | Ti | 22 | 47.87 | 4,51 | HCP | 0,145 | 0,068 | 4 | 1668 |
| Tungsteno AVol frani io | W | 74 | 183,84 | 19,3 | BCC | 0,137 | 0.070 | 4 | 3410 |
| Vanadio | V | 23 | 50,94 | 6,1 | BCC | 0.132 | 0.059 | 5 | 1890 |
| Yodo | 1 | 53 | 126,91 | 4,93 | Ortorrómbica | 0,136 | 0,220 | 1 | 114 |
| Zinc | Zn | 30 | 65,41 | 7,13 | HCP | 0,133 | 0,074 | 2 | 420 |
| Zirconio | Zr | 40 | 91,22 | 6,51 | HCP | 0,159 | 0,079 | 4 | 1852 |

## Valores de propiedades físicas seleccionadas

| Cantidad | Símbolo | Unidades SI | Unidades cgs |
|---|---|---|---|
| Número de Avogadro | $N_A$ | 6,022 x $10^{23}$ moléculasinol | 6,022 x $10^{23}$ moléculas/mol |
| Constante de Boltzmann | *k* | 1,38 x 10 $^{23}$ J/átomo-K | 1,38 x 10 '$^{6}$erg/átomo-K<br>8.62 x 10 $^{5}$eV/átomoK |
| Magnetón de Bohr | | 9,27 x 10 $^{24}$A $m^2$ | 9.27 x 10 $^{21}$ erg/gauss" |
| Carga del electrón | *e* | 1,602 x 10 $^{19}$ C | x 10 $^{,0}$statC 4,8″ |
| Masa del electrón | | 9,11 x 10 $^{31}$ kg | 9,11 x 10 $^{28}$ g |
| Constante de los gases | *R* | 8,31 J/molK | 1,987 cal/mol-K |
| Permeabilidad del vacío | /$i_n$ | 1,257 x I0$^{6}$-hcnrio/m | unidad″ |
| Permitividad del vacío | $c_0$ | 8,85 x 10 $^{12}$ faradio/m | unidad″ |
| Constante de Planck | *h* | 6,63 x $10^{-34}$Js | 6,63 x 10 $^{27}$ erg s<br>4,13 x 10 '$^{5}$eV-s |
| Velocidad de la luz en el vacío | *c* | 3 x $10^{8}$m/s | 3 x $10^{10}$cm/s |

*a* En unidades cgs-ucm.
*b* En unidades egs-ucs.

## Abreviaturas de unidades

A = amperio
Ä = angstrom
Btu = unidad térmica británica
C = culombio
°C = grado Celsius
cal = caloría (gramo)
cm = centímetro
eV = electronvoltio
°F = grados Fahrenheit
ft = pie
g = gramo
in. = pulgada
J = julio
K = grados Kelvin
kg = kilogramo
$lb_f$ = libra de fuerza
$lb_m$ = libra de masa
m = metro
Mg = megagramo
mm = milímetro
mol = mol
MPa = megapascal
N = newton
nm = nanómetro
P = poise
Pa = pascal
s = segundo
*T* = temperatura
p = micrómetro (miera)
W = vatio
psi = libra por pulgada cuadrada

## Prefijos de múltiplos y submúltiplos SI

| Factor de multiplicación | Prefijo | Símbolo |
|---|---|---|
| 10’ | giga | G |
| $10^{6}$ | mega | M |
| 10’ | kilo | k |
| 10 $^{2}$ | centi | c |
| 10 $^{3}$ | mili | m |
| 10 $^{6}$ | micro | P |
| 10-’ | nano | n |
| $10^{-12}$ | pico | P |

# Factores de conversión de unidades

## Longitud

| | |
|---|---|
| 1 m = $10^{10}$ A | 1 A = $10^{-10}$ m |
| 1 m = $10^9$ nm | 1 nm = $10^{-9}$ m |
| 1 m = $10^6$ pm | 1 pm = $10^{-6}$ m |
| 1 m = $10^3$ mm | 1 mm = $10^{-3}$ m |
| 1 m = $10^2$ cm | 1 cm = $10^{-2}$ m |
| 1 mm = 0,0394 in. | 1 in. = 25,4 mm |
| 1 cm = 0,394 in. | 1 in. = 2,54 cm |
| 1 m = 3.28 ft | 1 ft = 0,3048 m |

## Área

| | |
|---|---|
| 1 nr = $10^4$ cm$^2$ | 1 cm$^2$ = $10^{-4}$ nr |
| 1 mm$^2$ = $10^{-2}$ cm$^2$ | 1 enr = $10^2$ mm$^2$ |
| 1 m$^2$ = 10,76 ft$^2$ | 1 ft$^2$ = 0,093 m$^2$ |
| 1 cm$^2$ = 0,1550 in.$^2$ | 1 in.$^2$ = 6,452 cm$^2$ |

## Volumen

| | |
|---|---|
| 1 m$^3$ = $10^6$cm$^3$ | 1 cm$^3$ = $10^{-6}$ m$^3$ |
| 1 mm$^3$ = $10^{-3}$ cm$^3$ | 1 cm$^3$ = 10' mm' |
| 1 m$^3$ = 35.32 ft$^3$ | 1 ft$^3$ = 0,0283 m$^3$ |
| 1 cm$^3$ = 0.0610 in.$^3$ | 1 in.$^3$ = 16,39 cm$^3$ |

## Masa

| | |
|---|---|
| 1 Mg= $10^3$ kg | 1 kg = $10^{-3}$ Mg |
| lkg=$10^5$g | 1 g = $10^{-3}$ kg |
| 1 kg = 2,205 lb$_m$ | 1 lb$_m$ = 0,4536 kg |
| 1 g = 2,205 x $10^{-3}$ lb$_m$ | 1 lb$_m$ = 453,6 g |

## Densidad

| | |
|---|---|
| 1 kg/m$^3$ = $10^{-3}$ g/cm$^3$ | 1 g/cm' = $10^3$ kg/m$^3$ |
| 1 Mg/m$^3$ = 1 g/cm$^3$ | 1 g/cm$^3$ = 1 Mg/m$^3$ |
| 1 kg/m$^3$ = 0,0624 Ibjft$^3$ | 1 Ibjft$^3$ = 16,02 kg/m$^3$ |
| 1 g/cm$^3$ = 62.4 Ibjft$^3$ | 1 ibjft$^3$ = 1,602 x $10^{-2}$ g/cm$^3$ |
| 1 g/cm$^3$ = 0.0361 lb$_n$/in.$^3$ | 1 lb$_{ni}$/in.$^3$ = 27,7 g/cm$^3$ |

## Fuerza

| | |
|---|---|
| 1 N = $10^5$ dinas | 1 dina = $10^{-5}$N |
| 1 N = 0,2248 lb$_t$ | 1 lb$_f$ = 4.448 N |

## Tensión

| | |
|---|---|
| 1 MPa = 145 psi | 1 psi = 6,90 x $10^{-3}$ MPa |
| 1 MPa = 0,102 kg/mm$^2$ | 1 kg/mm$^2$ = 9,806 MPa |
| 1 Pa = 10 dinas/cm$^2$ | 1 dina/cnr = 0,10 Pa |
| 1 kg/mm$^2$ = 1422 psi | 1 psi = 7,03 x $10^{-4}$ kg/mm$^2$ |

## Tenacidad a fractura

| | |
|---|---|
| 1 psi$\sqrt{\text{in.}}$ = 1,099 x $10^{-3}$ MPa$\sqrt{\text{m}}$ | 1 M Pa $x^1$ m = 910 psi $x^1$ m. |

## Energía

| | |
|---|---|
| 1 J = $10^7$ ergs | 1 erg = $10^{-7}$ J |
| 1 J = 6,24 x $10^{18}$eV | 1 eV= 1,602 x $10^{-19}$ J |
| 1 J = 0,239 cal | 1 cal = 4,184 J |
| 1 J = 9,48 x $10^{-4}$ Btu | 1 Btu = 1054 J |
| 1 J = 0,738 ft · lb$_f$ | 1 ft · lb$_f$ = 1,356.1 |
| 1 eV = 3.83 x $10^{-20}$cal | 1 cal = 2,61 x $10^{19}$eV |
| 1 cal = 3.97 x $10^{-3}$ Btu | 1 Btu = 252,0 cal |

Potencia

| | |
|---|---|
| 1 W = 0,239 cal/s | 1 cal/s = 4,184 W |
| I W = 3,414 Btu/h | 1 Btu/h = 0,293 W |
| 1 cal/s = 14,29 Btu/h | 1 Btu/h = 0,070 cal/s |

Viscosidad

| | |
|---|---|
| I Pa-$ = 10 P | 1 P = 0,l Pa-s |

Temperatura, *T*

| | |
|---|---|
| 7ÌK) = 273 + 7'(°C) | T(°C) = T(K) - 273 |
| 7TO = \|[7fF)-32] + 273 | 71($^0$F) = \|[7\|K)-273] + 32 |
| 7I°C) = \|[7l°F)-32] | T(°F) = \|[7X°C)] + 32 |

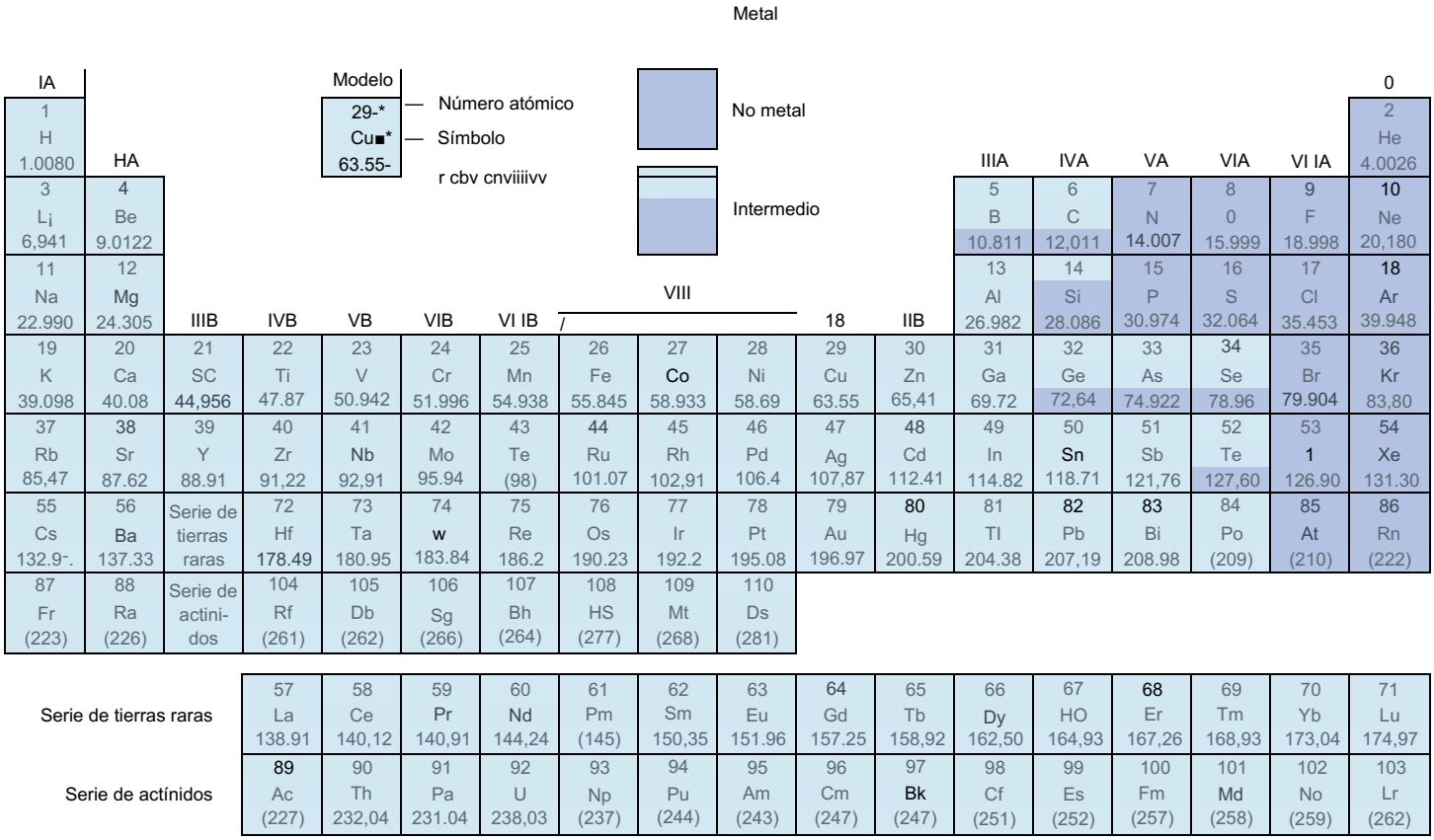
Calor específico

| | |
|---|---|
| I J/kg · K = 2,39 x KT* cal/g ·K | 1 cal/g °C = 4184 J/kg - K |
| 1 J/kg · K = 2,39 x IO$^4$Btu/lb$_m$ · °F | 1 Btu/lb$_m$ · °F = 4184 J/kg■ K |
| 1 cal/g - °C = 1,0 Btu/lb$_m$ · °F | I Btu/Ib$_m$ ·°F= 1,0 cal/g ·K |

Conductividad térmica

| | |
|---|---|
| I W/m ■ K = 2,39 x 10$^3$- cal/cm · s · K | 1 cal/cm · s · K = 418,4 W/m · K |
| 1 W/m ■ K = 0,578 Btu/ft · h · °F | I Btu/ft · h ■ °F = 1,730 W/m · K |
| I cal/cm · s · K = 241.8 Btu/ft · h · °F | I Btu/ft · h °F = 4,136 x 10 $^3$ cal/cm · s · K |

# Tabla periódica de los elementos



# Ciencia e Ingeniería de Materiales

El principal objetivo de este libro es dar a conocer los fundamentos básicos de la Ciencia e Ingeniería de Materiales con un nivel adecuado para el estudiante universitario que haya cursado materias básicas de cálculo, química y física. Cada tema se presenta en un orden lógico, de lo más simple a lo más complejo, y cada capítulo se basa en el contenido de los anteriores.

Todos los temas y conceptos se tratan con el detalle suficiente para que el lector pueda entenderlo plenamente sin tener que consultar otras fuentes, y en la mayoría de los casos se proporcionan contenidos prácticos relevantes.

Este libro incluye características que permiten acelerar el proceso de aprendizaje:

- Numerosas ilustraciones y fotografías a color para ayudar a visualizar lo que se está presentando.
- Secciones *¿Por qué estudiar...?, Objetivos de aprendizaje, Casos de estudio, Contenidos Innovadores* que ayudan a centrar la atención en lo que se está estudiando y promueven el interés por los distintos temas.
- *Problemas Resueltos, Problemas de Diseño* y *Autoevaluaciones* a lo largo del texto ponen a prueba la comprensión de los conceptos por parte del lector.
- Términos clave y descripciones de las ecuaciones fundamentales destacados en los márgenes para una rápida localización.
- Además de un *Resumen* y una relación de *Términos y conceptos importantes,* cada capítulo finaliza con *Cuestiones y problemas* propuestos que facilitan la comprensión progresiva de los conceptos y la asimilación de competencias.
- Las *Respuestas a problemas seleccionados,* el *Glosario,* la *Relación de símbolos* y las *Referencias* bibliográficas son elementos que ayudan al estudio de los temas tratados.

En www.reverte.com/microsites/callister2e los alumnos pueden encontrar recursos para ampliar sus estudios y el profesorado para preparar sus clases.

EDITORIAL REVERTE

www.reverte.com

# Ciencia e Ingeniería de Materiales

El principal objetivo de este libro es dar a conocer los fundamentos básicos de la Ciencia e Ingeniería de Materiales con un nivel adecuado para el estudiante universitario que haya cursado materias básicas de cálculo, química y física. Cada tema se presenta en un orden lógico, de lo más simple a lo más complejo, y cada capítulo se basa en el contenido de los anteriores.

Todos los temas y conceptos se tratan con el detalle suficiente para que el lector pueda entenderlo plenamente sin tener que consultar otras fuentes, y en la mayoría de los casos se proporcionan contenidos prácticos relevantes.

Este libro incluye características que permiten acelerar el proceso de aprendizaje:

- Numerosas ilustraciones y fotografías a color para ayudar a visualizar lo que se está presentando.
- Secciones *¿Por qué estudiar...?*, *Objetivos de aprendizaje*, *Casos de estudio*, *Contenidos Innovadores* que ayudan a centrar la atención en lo que se está estudiando y promueven el interés por los distintos temas.
- *Problemas Resueltos*, *Problemas de Diseño* y *Autoevaluaciones* a lo largo del texto ponen a prueba la comprensión de los conceptos por parte del lector.
- Términos clave y descripciones de las ecuaciones fundamentales destacados en los márgenes para una rápida localización.
- Además de un *Resumen* y una relación de *Términos y conceptos importantes*, cada capítulo finaliza con *Cuestiones y problemas* propuestos que facilitan la comprensión progresiva de los conceptos y la asimilación de competencias.
- Las *Respuestas a problemas seleccionados*, el *Glosario*, la *Relación de símbolos* y las *Referencias* bibliográficas son elementos que ayudan al estudio de los temas tratados.

En www.reverte.com/microsites/callister2e los alumnos pueden encontrar recursos para ampliar sus estudios y el profesorado para preparar sus clases.

EDITORIAL
REVERTÉ

www.reverte.com